

DOSAGE DU GADOLINIUM EN SOLUTION AQUEUSE DE $Gd(NO_3)_3$

MESURE CONTINUE EN SYSTEME HYDRODYNAMIQUE

par

LOUIS LEPINE

mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTE DES SCIENCES

UNIVERSITE DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, janvier 1984

SOMMAIRE

La bande d'absorption principale des transitions $^8S \rightarrow ^6I$ du gadolinium est mise à profit dans le développement d'une sonde pour le dosage continu de cet élément dans des solutions de $Gd(NO_3)_3$. Cette sonde mesure l'absorption d'un faisceau lumineux dont la bande passante est centrée à 272,7 nm; la contribution des ions nitrates à ce dosage est soustraite en mesurant l'absorption de ceux-ci autour de 300 nm. La lecture obtenue avec la solution échantillon est ensuite comparée à celle d'une solution de référence de $Gd(NO_3)_3$ à la concentration cible de 8 g/L de Gd.

De plus, la mesure des ions NO_3^- dans différentes solutions de $Gd(NO_3)_3$ a démontré que ce composé n'est pas complètement dissocié aux concentrations supérieures à 0,02 M (3,2 g/L de Gd). Pour la concentration cible du système d'arrêt d'urgence des réacteurs CANDU-PHW, 79,5% des ions nitrates se trouvent sous la forme libre; la partie complexée serait attribuable à la forme $[GdNO_3]^{2+}$.

La précipitation d'un hydroxyde de gadolinium a également été observée à un pH de 6,4 avec une solution de $Gd(NO_3)_3$ à la concentration de 8 g/L de Gd. La mesure simultanée des ions NO_3^- lors du titrage de cette solution par l'hydroxyde de potassium a mis en évidence la participation des ions nitrates à une étape intermédiaire qui précède immédiatement la précipitation de l'hydroxyde; cette étape serait attribuable à la formation d'un hydroxynitrate de gadolinium.

REMERCIEMENTS

Je désire remercier le Département de chimie de l'Université de Sherbrooke pour avoir rendu possible ce programme de maîtrise en collaboration avec l'industrie. Je remercie également la direction de l'Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ) pour avoir mis à ma disposition toutes les ressources nécessaires à la réalisation de ce projet de recherche.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude à mon directeur de recherche, Dr. Roland Gilbert de l'IREQ, pour son support constant et pour son aide précieuse dans la rédaction de ce mémoire. Je remercie également le professeur Hugues Ménard de l'Université de Sherbrooke qui a codirigé ce projet.

Je remercie d'autre part Dr. Guy Bélanger de l'IREQ pour ses conseils judicieux lors de l'élaboration et la réalisation du prototype instrumental.

Je suis également reconnaissant à messieurs Gilles Lefebvre, Hans Zimmermann et Roland Leduc de la centrale Gentilly-2 pour leur collaboration.

J'aimerais finalement adresser mes remerciements à l'IREQ et au Fonds F.C.A.C. pour leur soutien financier.

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIERES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	vii
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 - ASPECTS THEORIQUES	6
2.1 Configuration électronique	6
2.2 Etat fondamental et états excités	7
2.3 Spectre ultraviolet du gadolinium en solution aqueuse ..	8
2.4 Dosage du gadolinium par spectroscopie ultraviolette en présence de nitrate	11
CHAPITRE 3 - PARTIE EXPERIMENTALE	15
3.1 Paramètres expérimentaux	15
3.1.1 Mesure des ions NO_3^- libres en solution	15
3.1.2 Influence du pH sur la stabilité des solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	15
3.1.3 Mesures spectroscopiques	16
3.1.4 Produits chimiques	16
3.2 Conception du prototype de la sonde analytique	16
3.3 Description de l'instrument	21
3.4 Description des composantes du système optique	21
3.4.1 Lampe	21
3.4.2 Séparateur de faisceau	25

3.4.3	Miroirs	25
3.4.4	Filtres d'interférence	25
3.4.5	Moteur	28
3.4.6	Cellules	28
3.4.7	Lentilles	31
3.4.8	Détecteur	31
3.5	Traitement électronique	31
3.5.1	Alimentation électrique	40
3.5.2	Amplification du signal du détecteur	40
3.5.3	Circuit logique	41
3.5.4	Circuit analogique de traitement des signaux	44
CHAPITRE 4	- RESULTATS	51
4.1	Caractérisation des espèces ioniques du nitrate de gadolinium en solution aqueuse	51
4.1.1	Espèces ioniques présentes en fonction de la concentration	51
4.1.2	Influence du pH sur l'équilibre des espèces ioniques en solution	53
4.2	Vérification expérimentale du concept de mesure	56
4.2.1	Vérification du coefficient d'extinction molaire du Gd à différentes concentrations	56
4.2.2	Vérification du rapport des absorptions de l'ion NO_3^- à 300 et 272,7 nm	56
4.3	Résultats de la sonde analytique	59
4.3.1	Réponse de la sonde à différentes concentrations	59
4.3.2	Précision	59
4.3.3	Limite de détection	62
4.3.4	Reproductibilité	62
CHAPITRE 5	- CONCLUSION	63
BIBLIOGRAPHIE	66

LISTE DES TABLEAUX

	page
1. Liste des produits chimiques	17
2. Vérification du coefficient d'extinction molaire du Gd^{3+} à 272,7 et 275,5 nm pour différentes concentrations de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	57
3. Vérification du rapport entre l'absorption du NO_3^- à 272,7 et 300 nm pour différentes concentrations de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	58
4. Précision de l'analyse à différentes concentrations	61

LISTE DES FIGURES

	page
1. Niveaux d'énergie de l'état électronique [Xe] 4f ⁷ de l'ion Gd ³⁺ .	9
2. Spectre d'absorption du GdCl ₃ en solution aqueuse à 8,0 g/L de Gd entre 270 et 280 nm	10
3. Spectre d'absorption du Gd(NO ₃) ₃ en solution aqueuse à 8,0 g/L de Gd entre 260 et 360 nm	12
4. Schéma optique de la sonde spectroscopique	18
5. Disposition des composantes optiques et du système de synchroni- sation des signaux	20
6. Photographie de l'ensemble instrumental constituant le prototype.	22
7. Photographie de l'intérieur de la sonde spectroscopique: vue du dessus	23
8. Photographie de l'intérieur de la sonde spectroscopique: vue de côté	24

9.	Spectre d'émission d'une lampe à arc au xénon de 150 W	26
10.	Spectre de transmission des filtres d'interférence	27
11.	Photographie de la cellule optique	29
12.	Schéma éclaté de la cellule optique	30
13.	Sensibilité du détecteur en fonction de la longueur d'onde	32
14.	Photographie de la plaque de montage du circuit électronique	33
15.	Plan détaillé du circuit électronique	34
15A.	Alimentation électrique	36
15B.	Circuit d'amplification du signal du détecteur	37
15C.	Circuit logique de synchronisation des signaux	38
15D.	Circuit analogique de traitement des signaux	39
16.	Réponse du détecteur après amplification pour différentes solu- tions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ à la bande passante de 272,7 nm	42
17.	Traitement des impulsions de synchronisation par le circuit logique	43
18.	Déclenchement de la prise de mesure par le circuit analogique de traitement des signaux	45

19. Traitement mathématique des signaux provenant du détecteur	47
20. Exemple type du signal de sortie du convertisseur U6 pour différentes solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	48
21. Proportion des ions nitrates libres dans différentes solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	52
22. Evolution du pH et de la concentration des ions NO_3^- lors du titrage d'une solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ de 8,0 g/L de Gd (0,0509 M) par une solution de KOH 1,0 M	54
23. Réponse de la sonde en fonction de la concentration de la solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	56

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le gadolinium fait partie de la famille des terres rares. Sa teneur moyenne dans la croûte terrestre est de 6,4 ppm (1); il y est présent dans différents minerais sous forme d'oxyde (Gd_2O_3) associé à d'autres oxydes d'éléments de la même famille dont les propriétés chimiques lui sont très similaires. De plus, la teneur en gadolinium dans ces minerais n'excède jamais cinq pourcent (1). Pour ces deux raisons, son extraction commerciale à l'état pur est un procédé coûteux qui a été réalisé grâce aux développements récents des résines échangeuses d'ions et des techniques d'extraction par solvant.

Par conséquent, les applications industrielles du gadolinium sont peu nombreuses et assez récentes (2,3). Parmi celles-ci, une des plus importantes touche à l'industrie nucléaire, où est mise à profit sa propriété de capter les neutrons thermiques. De fait, cet atome possède la plus grande section efficace de capture neutronique de tous les éléments connus, soit entre 44 000 et 49 000 barns (1,3,4). Cette propriété nucléaire du gadolinium a amené son utilisation dans les matériaux de protection radiologique et dans le contrôle de la réactivité des réacteurs. Dans le premier cas, on l'incorpore sous forme de carbonate dans les ciments des boucliers radiologiques (4) tandis que dans le second, des sels solubles de nitrate ou de sulfate sont ajoutés au modérateur (5).

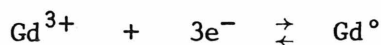
Les mesures sécuritaires entourant la fission de l'uranium dans un bon nombre de centrales nucléaires comprennent deux systèmes d'arrêt d'urgence totalement indépendants l'un de l'autre (6). Le premier consiste en l'introduction de barres d'arrêt dans le coeur du réacteur alors que le second comporte l'injection d'une solution contenant un absorbant neutronique appelé poison. Bien que le bore soit historiquement employé comme poison dans ce dernier système, Heinrich (7) rapporta en 1965 l'utilisation du gadolinium pour le réacteur de Savannah River, aux Etats-Unis. Toutefois, son emploi dans le système secondaire d'arrêt d'urgence des réacteurs canadiens CANDU-PHW est relativement récent (8). Le système du réacteur Gentilly-2 comporte par exemple six réservoirs de 80 litres contenant chacun une solution de nitrate de gadolinium ($Gd(NO_3)_3$) dans l'eau lourde (D_2O) à une concentration équivalente à 8 g/L de Gd; cette quantité correspond au double de ce qu'il faut pour assurer un arrêt garanti du réacteur. Ces réservoirs sont en vase communiquant avec le réacteur et leur contenu peut y être transféré dans l'espace de 350 millisecondes sur sollicitation. Le gadolinium y est préféré au bore car il peut être plus facilement extrait du modérateur lors du redémarrage, réduisant ainsi les coûts d'opération. Parmi les sels disponibles commercialement, on utilise le nitrate car il est très soluble en solution aqueuse et n'a pas les effets corrosifs des chlorures sur l'acier inoxydable des réservoirs (9).

En raison de l'emploi de ces solutions pour des situations d'urgence, un contrôle périodique de la concentration y est prescrit. Ce contrôle est actuellement effectué sur des échantillons prélevés manuellement à la fréquence d'un réservoir par semaine et analysés au laboratoire par spectroscopie d'émission à la flamme (10). Récemment, la Commission de contrôle de l'énergie atomique du Canada faisait connaître ses réticences

face à la fréquence des vérifications et demandait que le contenu de chacun des réservoirs soit analysé au moins une fois par semaine (11). L'implantation d'un appareil de surveillance en ligne de la teneur du gadolinium devenait alors prioritaire. Cet appareil permettrait de se libérer d'une procédure analytique longue et fastidieuse jugée inacceptable dans le cas de plusieurs analyses hebdomadaires.

Pour rencontrer les besoins analytiques en centrale, l'instrument doit respecter les deux conditions suivantes: il doit pouvoir détecter une diminution de concentration de 10% d'une solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ dans l'eau lourde à une teneur de 8 g/L de gadolinium; de plus, l'analyse doit être faite sans modifier l'échantillon. Cette dernière contrainte limite de beaucoup le choix d'une technique analytique car la plupart des analyses du gadolinium rapportées dans la littérature impliquent soit la destruction de l'échantillon (10,12), ou l'ajout de réactifs complexants (13,14). Les possibilités analytiques qui demeureraient accessibles tournent autour des trois principes de mesure suivants: l'électrochimie, la capture neutronique et l'excitation électronique.

La seule réaction électrochimique connue de l'ion trivalent Gd^{3+} est sa réduction à l'état neutre Gd^0 .



En plus de poser un problème du fait de la formation d'une espèce neutre, cette réduction aurait lieu à un potentiel calculé de -2,4 volt (15,16), plus négatif que celui de la réduction de l'eau ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$). Les techniques électrochimiques basées sur une telle réaction sont donc à rejeter. Une autre technique électrochimique

serait l'utilisation de la conductivité. Malheureusement, cette dernière ne constitue pas une mesure spécifique du gadolinium présent et de ce fait ne peut être considérée.

La technique d'absorption neutronique pour le dosage du gadolinium est une approche attrayante qui fait d'ailleurs l'objet d'une proposition par Boswell et ses collaborateurs (17). Cette méthode analytique représente en quelque sorte l'analyse idéale puisqu'elle mesure directement la capacité de la solution à absorber les neutrons, et donc son efficacité comme poison pour le réacteur. Cependant, cette technique demande une instrumentation très sophistiquée dont le coût de développement est estimé à plusieurs dizaines de milliers de dollars, qui devra nécessairement être amorti sur les premières unités commerciales. Compte tenu du potentiel commercial limité d'une telle sonde, en raison du nombre de réacteur utilisant actuellement ce principe d'arrêt d'urgence, nous avons envisagé une autre voie analytique moins coûteuse à développer.

Le spectre électronique du gadolinium en solution aqueuse est connu depuis très longtemps dans la littérature (18). Les propriétés spectrales de cet atome dans la région de l'ultraviolet pourraient être mises à profit dans le développement d'un instrument analytique. Un tel dosage par spectroscopie d'absorption possède l'avantage d'être rapide, spécifique, non destructif et relativement peu coûteux à développer.

Le présent mémoire vise à démontrer la faisabilité d'une telle approche par le développement d'un prototype instrumental qui répond aux exigences mentionnées plus haut. Nous étudierons également quelques aspects chimiques du nitrate de gadolinium en solution aqueuse et de

l'influence qu'ils peuvent avoir sur la mesure de concentration par la technique retenue.

CHAPITRE 2

ASPECTS THÉORIQUES

2.1 Configuration électronique

Le gadolinium à l'état neutre possède la configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$. La somme de ses trois premiers potentiels d'ionisation est relativement faible (19) et l'ion trivalent constitue l'état d'oxydation le plus stable. Cette stabilité lui est conférée par la configuration $[\text{Xe}] 4f^7$ ainsi obtenue, où tous les niveaux électroniques sont soit entièrement remplis, vides ou à demi-occupés. Le gadolinium possède donc un caractère fortement électropositif et ses composés sont de nature essentiellement ionique.

La configuration électronique de l'ion Gd^{3+} a une implication directe sur sa spectroscopie dans la région de l'ultraviolet. Les électrons des orbitales 4f, qui sont impliqués lors de ces transitions électroniques de faible énergie, sont protégés de toute influence extérieure par l'effet d'écran des orbitales 5s et 5p entièrement remplies. Les différents états excités de la configuration $4f^7$ du gadolinium sont donc très peu affectés par l'environnement de l'ion et ne varient pas d'un composé à un autre. Cela est vrai tant en solution qu'en phase solide, bien que dans ce dernier cas la force du champ cristallin peut donner lieu à l'effet Stark et lever partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergie propres à un état donné. Toutefois, les orbitales 4f étant protégées de

façon assez efficace de l'influence d'un champ extérieur par l'effet d'écran des orbitales 5s et 5p, la scission de ces niveaux n'est que de l'ordre de 100 cm^{-1} dans le cas des terres rares (19). Les transitions électroniques entre les différents états de la configuration $4f^7$ du gadolinium donnent donc lieu à des bandes d'absorption très fines.

2.2 Etat fondamental et états excités

D'après la règle de Hund, l'état électronique le plus stable est celui qui possède la plus grande multiplicité de spin ($2S+1$ où $S = \sum m_s$, la somme des nombres quantiques de spin de chaque électron), à condition qu'il respecte le principe d'exclusion de Pauli. Ce principe stipule que deux électrons pris dans un même atome ont au moins un des nombres quantiques n , l , m_l ou m_s différent; cela implique que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même orbitale. Par conséquent, l'état fondamental de l'ion Gd^{3+} sera celui où chacune des sept orbitales du niveau 4f contient un électron dont le spin est de $+\frac{1}{2}$. Cet état possède un nombre quantique orbital résultant $L = 0$ (où $L = \sum m_l$) et un nombre quantique de spin résultant $S = 7/2$; il est désigné par le terme spectroscopique $^8S_{7/2}$.

En ce qui concerne les niveaux excités, Van Vleck (20) a démontré que les bandes d'absorption des terres rares, incluant celles de l'ion Gd^{3+} dans l'ultraviolet, sont causées par des transitions où les niveaux excités possèdent la même configuration $[\text{Xe}] 4f^n$ (où $n = 7$ pour le gadolinium) que l'état fondamental. Ces niveaux diffèrent de l'état fondamental par les nombres quantiques résultants L ou S , conservant inchangées les valeurs du nombre quantique secondaire (l). Ces transitions sont cependant interdites par la règle de sélection de Laporte qui stipule que la somme algébrique des valeurs individuelles de l doit changer d'un nombre

entier impair. Cela explique l'intensité relativement faible des bandes observées expérimentalement.

Crosswhite et ses collaborateurs (21, 22) ont calculé les énergies correspondant aux différents états excités prévus par le couplage Russell-Saunders pour la configuration $4f^7$ de l'ion Gd^{3+} . Ces états excités sont représentés à la Fig. 1 où l'on peut constater l'écart considérable entre l'état fondamental et le premier état excité. Cet écart représente plus de 150 fois l'énergie environnante à la température ambiante, qui est de l'ordre de 200 cm^{-1} (19); de ce fait, tous les atomes se trouvent normalement à l'état fondamental $^8S_{7/2}$ et les transitions observées ne peuvent provenir que de cet état. De plus, les longueurs d'ondes associées à ces transitions sont toutes inférieures à 300 nm, ce qui situe le spectre d'absorption dans l'ultraviolet conventionnel et lointain. Parmi ces niveaux excités, les transitions vers les niveaux 6P , 6I et 6D sont les plus souvent observées (23-26). Toutefois, les transitions vers les niveaux 6P et 6D donnent lieu à des absorptions plutôt faibles et n'ont que peu d'intérêt analytique. Les états 6I quant à eux donnent lieu à des bandes d'absorption très étroites et relativement intenses entre 270 et 280 nm. Ces bandes présentent donc un intérêt pour le dosage du gadolinium par spectroscopie d'absorption et nous les étudierons en détail.

2.3 Spectre ultraviolet du gadolinium en solution aqueuse

Moeller et Moss (27) ont mis en évidence la complexité du spectre d'absorption du gadolinium dans la région comprise entre 272 et 280 nm; cette portion du spectre est présentée à la Fig. 2. Nous observons en effet plus de bandes que le nombre prédit par les états excités 6I non perturbés. C'est un phénomène caractéristique des terres rares que

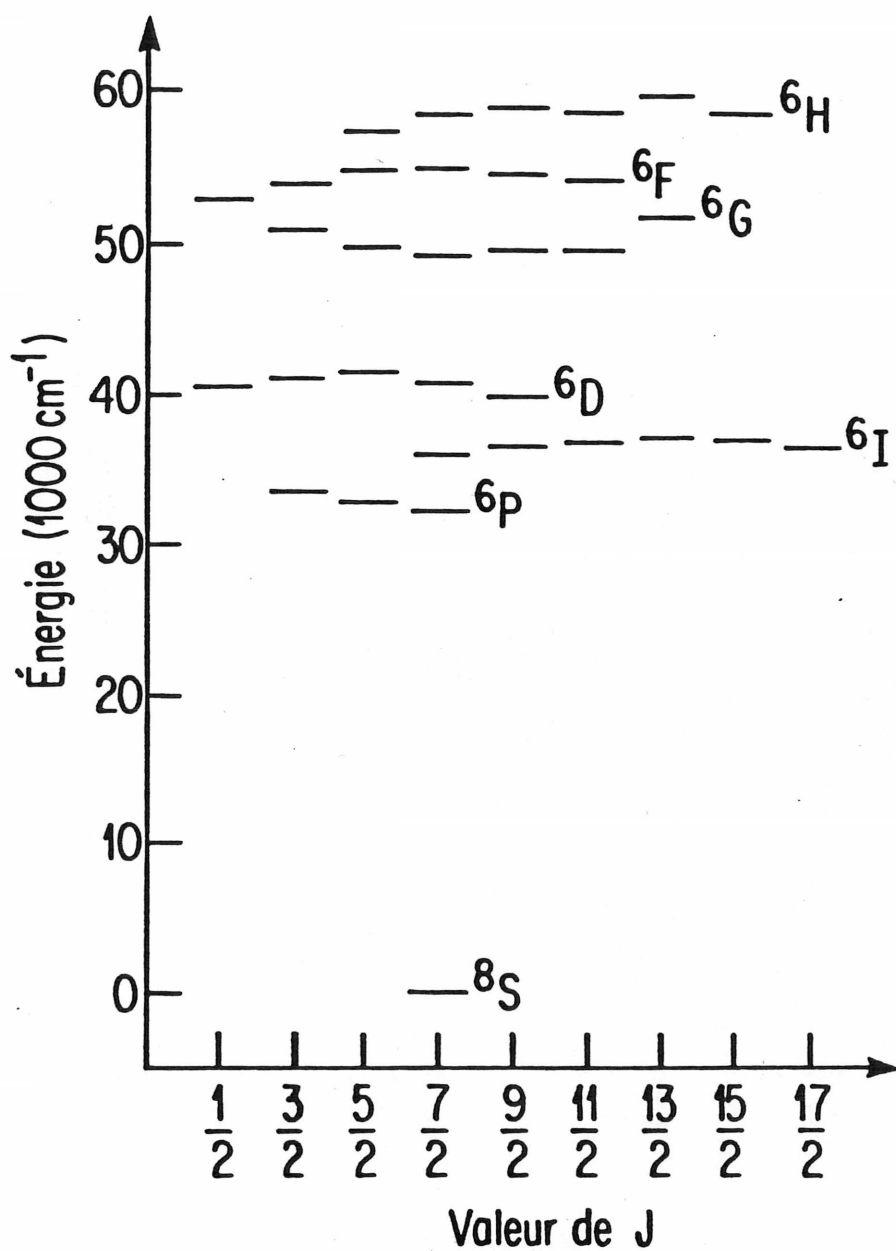


FIG. 1. Niveaux d'énergie de l'état électronique $[Xe] 4f^7$ de l'ion Gd^{3+} .

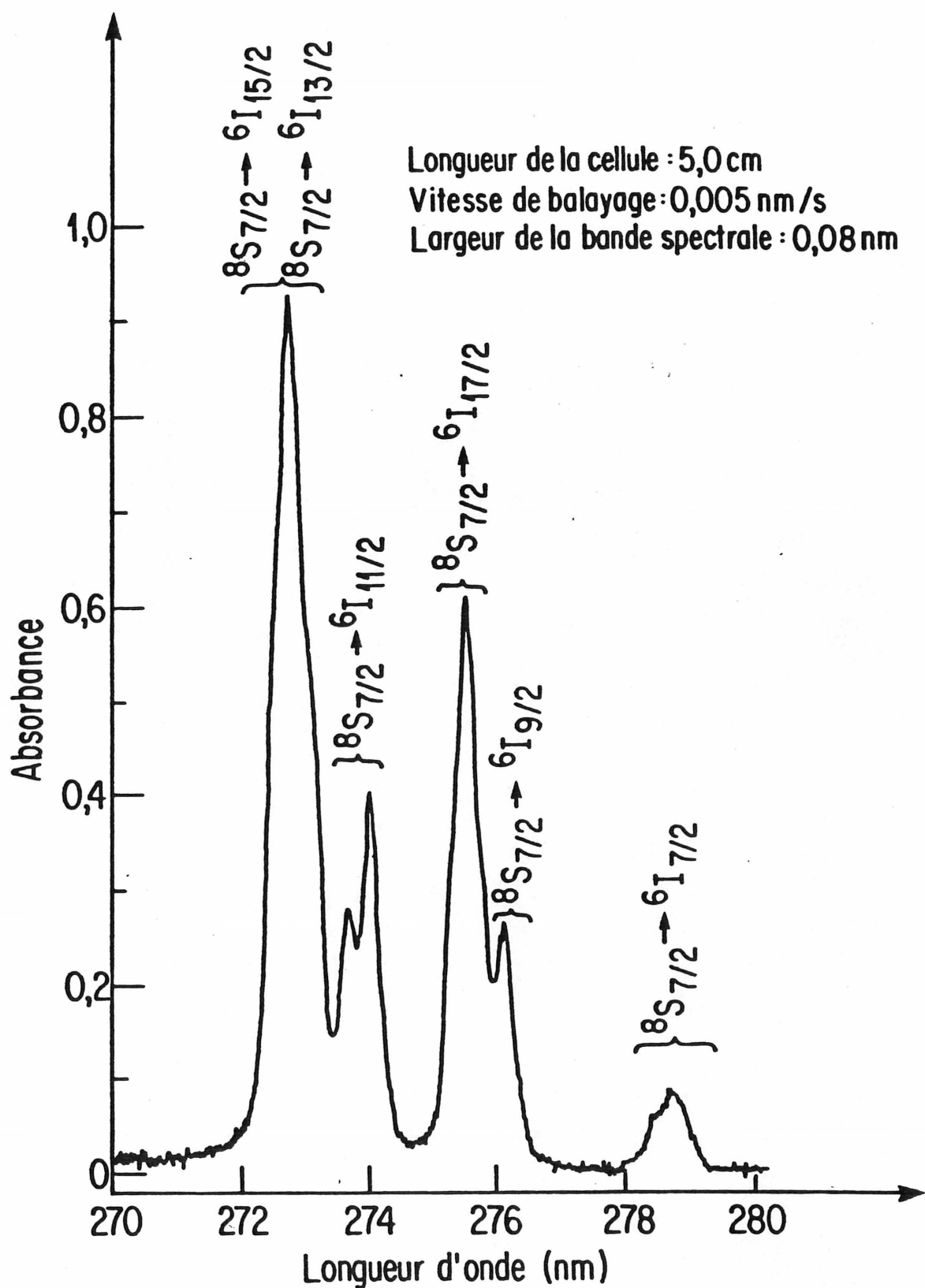


FIG. 2. Spectre d'absorption du $GdCl_3$ en solution aqueuse à 8,0 g/L de Gd entre 270 et 280 nm.

Yost et al. (28) ont attribué à l'effet Stark. Ainsi, en se basant sur les données de la Fig. 1 et sur la structure fine des niveaux d'énergie observée par Schwiesow et Crosswhite (29), il est possible d'attribuer toutes les bandes observées à des transitions vers les niveaux excités 6I de l'atome. Toutefois, dans le cas des niveaux perturbés des états ${}^6I_{15/2}$ et ${}^6I_{13/2}$, qui sont impliqués dans la bande principale centrée à 272,8 nm, ceux-ci se superposent partiellement et la résolution du spectre ne nous permet pas de distinguer ces niveaux.

2.4 Dosage du gadolinium par spectroscopie ultraviolette en présence de nitrate

Toutes les études spectroscopiques du gadolinium en solution ont été réalisées avec des sels de chlorure ou de perchlorate car dans ces deux cas l'anion n'absorbe pas dans la région caractéristique du cation. Ce n'est cependant pas le cas du nitrate car cet anion possède une bande d'absorption très étendue allant de 260 à 340 nm et dont le maximum se situe vers 300 nm. Les bandes caractéristiques du gadolinium se trouvent donc superposées à celle du nitrate, comme le démontre la Fig. 3. Par conséquent, l'absorbance du nitrate devra être soustraite pour être en mesure d'utiliser une des bandes d'absorption caractéristiques du gadolinium pour le dosage de ce dernier. Cela s'avère réalisable en mesurant simultanément l'absorbance à deux longueurs d'onde. Dans ce cas, on obtient à partir de la loi de Beer-Lambert le système d'équations suivant:

$$[2.1] \quad A_{\lambda_1} = \epsilon_{\lambda_1, Gd^{3+}} \cdot b \cdot C_{Gd^{3+}} + \epsilon_{\lambda_1, NO_3^-} \cdot b \cdot C_{NO_3^-}$$

$$[2.2] \quad A_{\lambda_2} = \epsilon_{\lambda_2, Gd^{3+}} \cdot b \cdot C_{Gd^{3+}} + \epsilon_{\lambda_2, NO_3^-} \cdot b \cdot C_{NO_3^-}$$

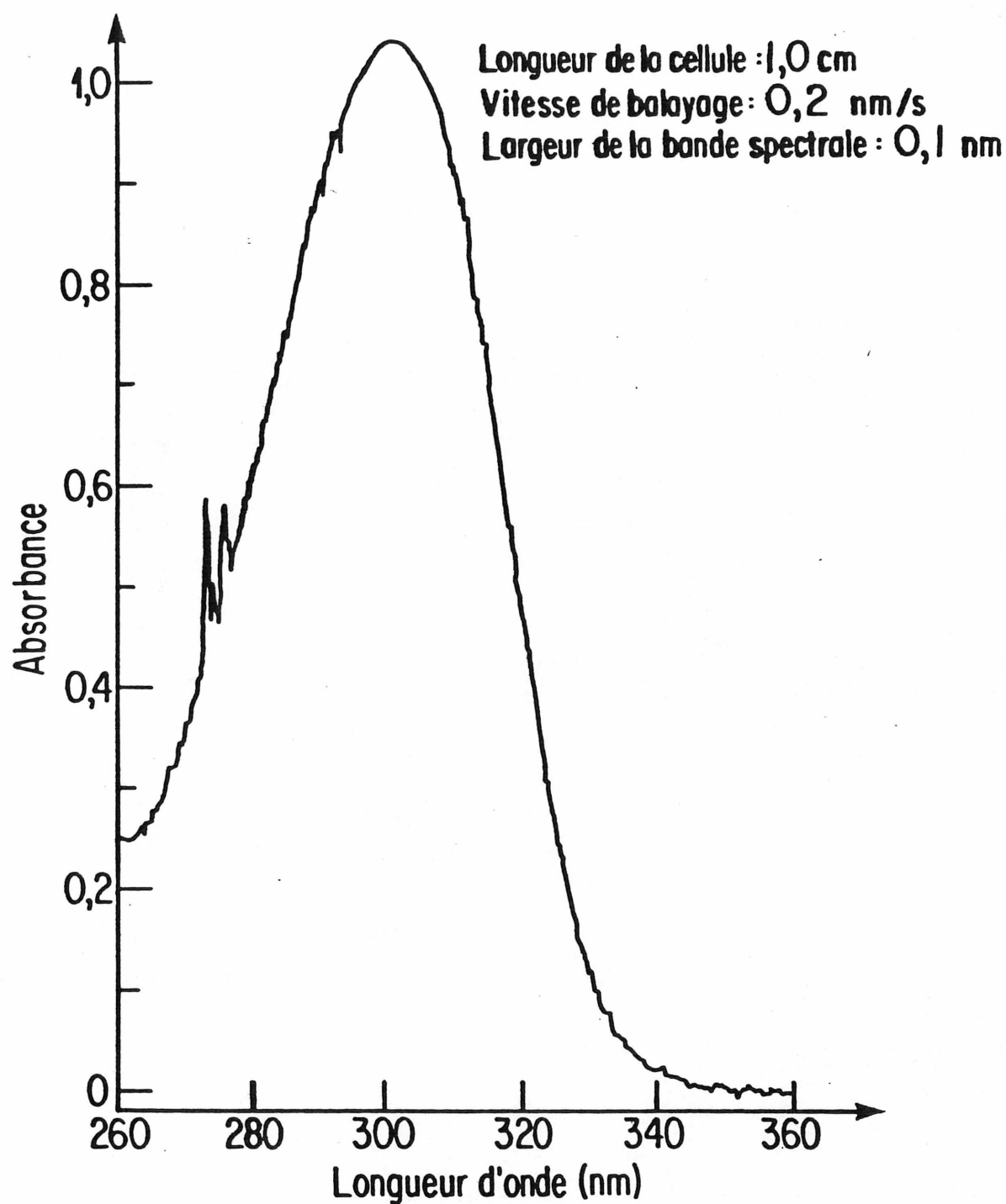


FIG. 3. Spectre d'absorption du $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ en solution aqueuse à 8,0 g/L de Gd entre 260 et 360 nm.

où A_λ = absorbance mesurée à la longueur d'onde λ

$\epsilon_{\lambda,i}$ = coefficient d'extinction molaire de l'espèce i à la longueur d'onde λ

b = longueur de la cellule

C_i = concentration de l'espèce i

Si l'on choisit λ_2 tel que seul le nitrate absorbe à cette longueur d'onde (i.e. $\epsilon_{\lambda_2, \text{Gd}^{3+}} = 0$), l'équation [2.2] devient

$$A_{\lambda_2} = \epsilon_{\lambda_2, \text{NO}_3^-} b C_{\text{NO}_3^-}$$

que l'on peut écrire sous la forme

$$[2.3] \quad C_{\text{NO}_3^-} = \frac{A_{\lambda_2}}{\epsilon_{\lambda_2, \text{NO}_3^-} b}$$

Puis, en remplaçant le terme $C_{\text{NO}_3^-}$ de l'équation [2.1] par l'expression de l'équation [2.3], on obtient

$$A_{\lambda_1} = \epsilon_{\lambda_1, \text{Gd}^{3+}} b C_{\text{Gd}^{3+}} + A_{\lambda_2} \frac{\epsilon_{\lambda_1, \text{NO}_3^-}}{\epsilon_{\lambda_2, \text{NO}_3^-}}$$

d'où on tire

$$C_{\text{Gd}^{3+}} = \frac{1}{\epsilon_{\lambda_1, \text{Gd}^{3+}} b} \left(A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} \frac{\epsilon_{\lambda_1, \text{NO}_3^-}}{\epsilon_{\lambda_2, \text{NO}_3^-}} \right)$$

La concentration du gadolinium peut ainsi être déterminée en présence de nitrate en connaissant le rapport $\epsilon_{\lambda_1, \text{NO}_3^-} / \epsilon_{\lambda_2, \text{NO}_3^-}$ et en mesurant l'absorbance aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Dans l'appareil que nous avons développé, des filtres d'interférence sont utilisés pour sélectionner ces deux bandes spectrales. Ces filtres ont leur maximum de

transmission à 272,7 et 299,3 nm, ce qui correspond respectivement à l'absorption principale de l'ion Gd^{3+} et au maximum de la bande d'absorption de l'ion NO_3^- . Comme le gadolinium possède des bandes d'absorption très fines, le filtre centré à 272,7 nm se doit de posséder une bande passante très étroite; ce n'est cependant pas le cas pour celui centré à 299,3 nm car la bande d'absorption de l'ion est très étendue. Les absorbances à ces deux bandes spectrales seront mesurées tour à tour dans la cellule échantillon et dans une cellule référence contenant une solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ à la concentration cible de 8 g/L de Gd. Enfin, le signal venant de l'échantillon sera soustrait de celui de la référence, donnant ainsi l'écart de la concentration en gadolinium de l'échantillon par rapport à la concentration cible.

CHAPITRE 3

PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Paramètres expérimentaux

3.1.1 Mesure des ions NO_3^- libres en solution

La concentration des ions NO_3^- libres en solution a été mesurée à l'aide d'une électrode sélective au nitrate de la compagnie Orion, modèle 93-07. Une électrode à double jonction Orion 90-02 munie d'une cellule externe remplie d'une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,04 M servait de référence. Un millivoltmètre "Ionalyser 901" de Orion mesurait la différence de potentiel aux électrodes. La concentration en ion nitrate était dérivée d'une courbe d'étalonnage tracée avec des solutions de NaNO_3 de concentration 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} et 1,0 M. Les différentes solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ont été préparées par dilutions successives d'une solution mère de 0,198 M. La force ionique de ces différentes solutions (NaNO_3 et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$) était ajustée en ajoutant 2 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,0 M à 100 mL de celles-ci.

3.1.2 Influence du pH sur la stabilité des solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

La stabilité du nitrate de gadolinium en solution aqueuse a été étudiée à différents pH. A cet effet, 100 mL d'une solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 0,0509 M (équivalent à 8 g/L de Gd) a été acidifiée à pH 2,2 avec H_2SO_4 concentré puis titrée avec une solution de KOH 1,0 M. Lors du titrage, la

concentration des ions NO_3^- libres était mesurée avec l'électrode sélective au nitrate, tel que décrit à la section 3.1.1. Les mesures de pH ont été faites simultanément, à l'aide d'une électrode de verre à référence interne Orion 81-02 et un pHmètre modèle 501 de Orion, étalonné avec des solutions tampon de pH 4, 7 et 10.

3.1.3 Mesures spectroscopiques

Toutes les mesures spectroscopiques qui ont servi à identifier les systèmes ont été enregistrées sur un spectromètre Cary 17 de la Compagnie Varian. Elles ont été prises en solution dans l'eau désionisée à l'aide d'une cellule en quartz de 1,0 cm, à l'exception du spectre du GdCl_3 où le parcours optique de la cellule était de 5,0 cm.

3.1.4 Produits chimiques

Tous les produits chimiques employés dans cette étude étaient de source commerciale; leur pureté est indiquée au Tableau 1. Les solutions ont été préparées dans l'eau désionisée dont la conductivité était de l'ordre de 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.2 Conception du prototype de la sonde analytique

Le prototype a été conçu de manière à mesurer l'absorbance relative d'un échantillon par rapport à un étalon à deux bandes spectrales distinctes. Le montage optique est illustré à la Fig. 4. Le séparateur de faisceau (b) reçoit une lumière polychromatique de la lampe au xénon (a). La moitié de l'intensité lumineuse incidente est réfléchie sur le miroir (c) tandis que l'autre traverse le séparateur. Les deux faisceaux sont ensuite acheminés vers un orifice (d) qui permet d'en prélever un

TABLEAU 1 - Liste des produits chimiques

Produit	Source commerciale	Pureté
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Research Chemical ⁽¹⁾	99,9%
$\text{GdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Alfa Products	99,9%
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Alfa Products	99,9%
NaNO_3	Fisher	certifié ACS
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Fisher	certifié ACS
KOH	Fisher	certifié ACS
H_2SO_4	Baker	réactif

(1) Echantillon fourni par la centrale Gentilly-2

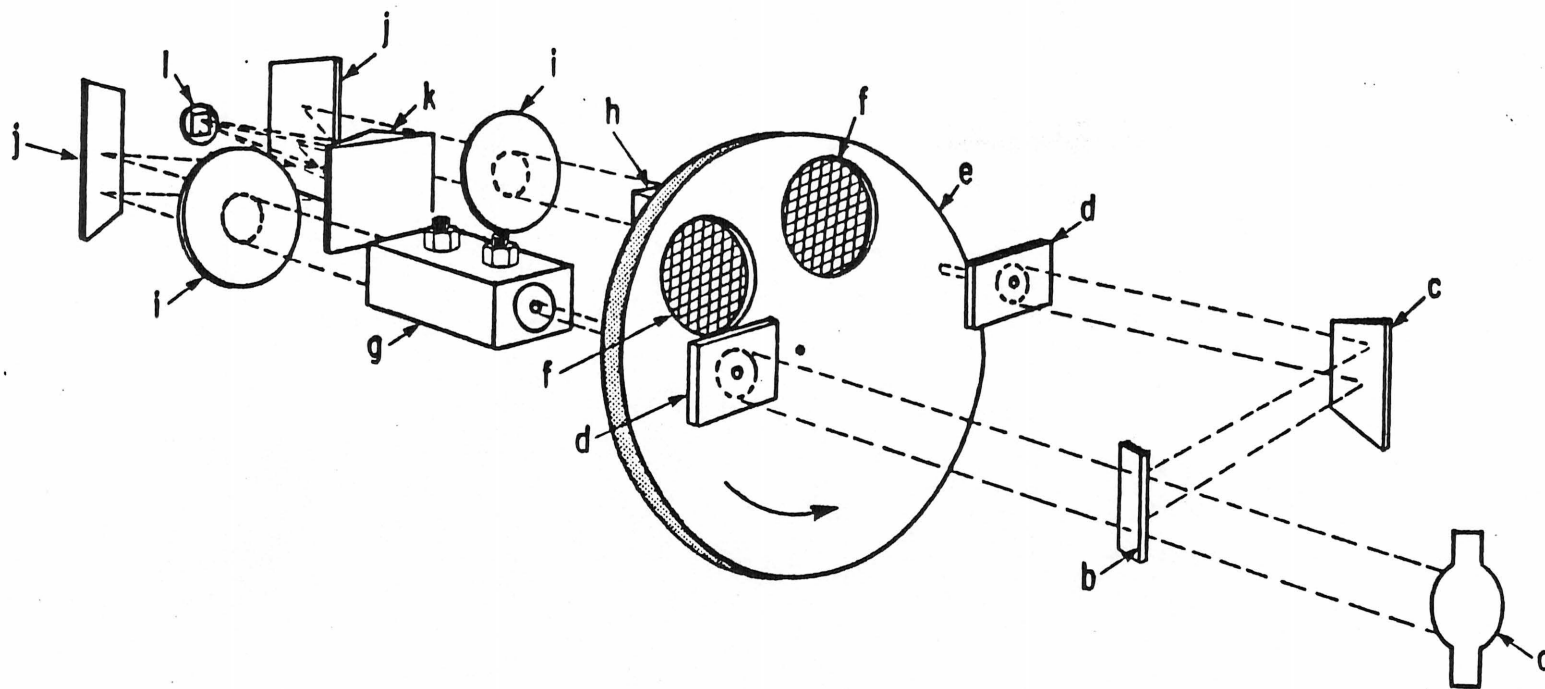


FIG. 4. Schéma optique de la sonde spectroscopique: (a) lampe; (b) séparateur de faisceau; (c) miroir; (d) plaque perforée; (e) disque rotatif; (f) filtre d'interférence; (g) cellule échantillon; (h) cellule référence; (i) lentille; (j) et (k) miroirs; (l) détecteur.

pinceau lumineux de 2 mm de diamètre. A leur sortie, les faisceaux sont dirigés sur les filtres d'interférence (f) fixés à un disque rotatif (e). Celui-ci est entraîné par un moteur synchrone à une vitesse de 1 tour par seconde; il positionne tour à tour chaque filtre dans le parcours optique des cellules échantillon (g) et référence (h). Les rayons lumineux sont ensuite convergés par une lentille (i) sur le détecteur (l) après réflexion sur deux miroirs (j et k).

La principale caractéristique de ce montage vient de l'utilisation d'une seule source (a) et d'un seul détecteur (l); de ce fait, le vieillissement de ces composantes affectera de façon identique les différents signaux. Cet arrangement optique requiert cependant la mise en place d'un mécanisme de différenciation des signaux lumineux. En effet, le détecteur reçoit alternativement quatre signaux correspondant à la lumière transmise de l'échantillon et de la référence, et ceci pour les deux bandes spectrales. Cette différenciation a été réalisée au niveau du traitement électronique des signaux. Pour ce faire, quatre diodes émettrices de lumière (LD2 à LD5) et autant de phototransistors (Q1 à Q4) ont été disposés sur des supports fixes installés de chaque côté du disque; ce montage est illustré à la Fig. 5. Deux orifices ont été pratiqués au travers du disque de manière à exposer tour à tour les phototransistors à leur diode respective, au moment précis où un des filtres est positionné dans le faisceau échantillon ou référence. L'impulsion générée par le phototransistor permet alors d'identifier le signal provenant du détecteur à cet instant.

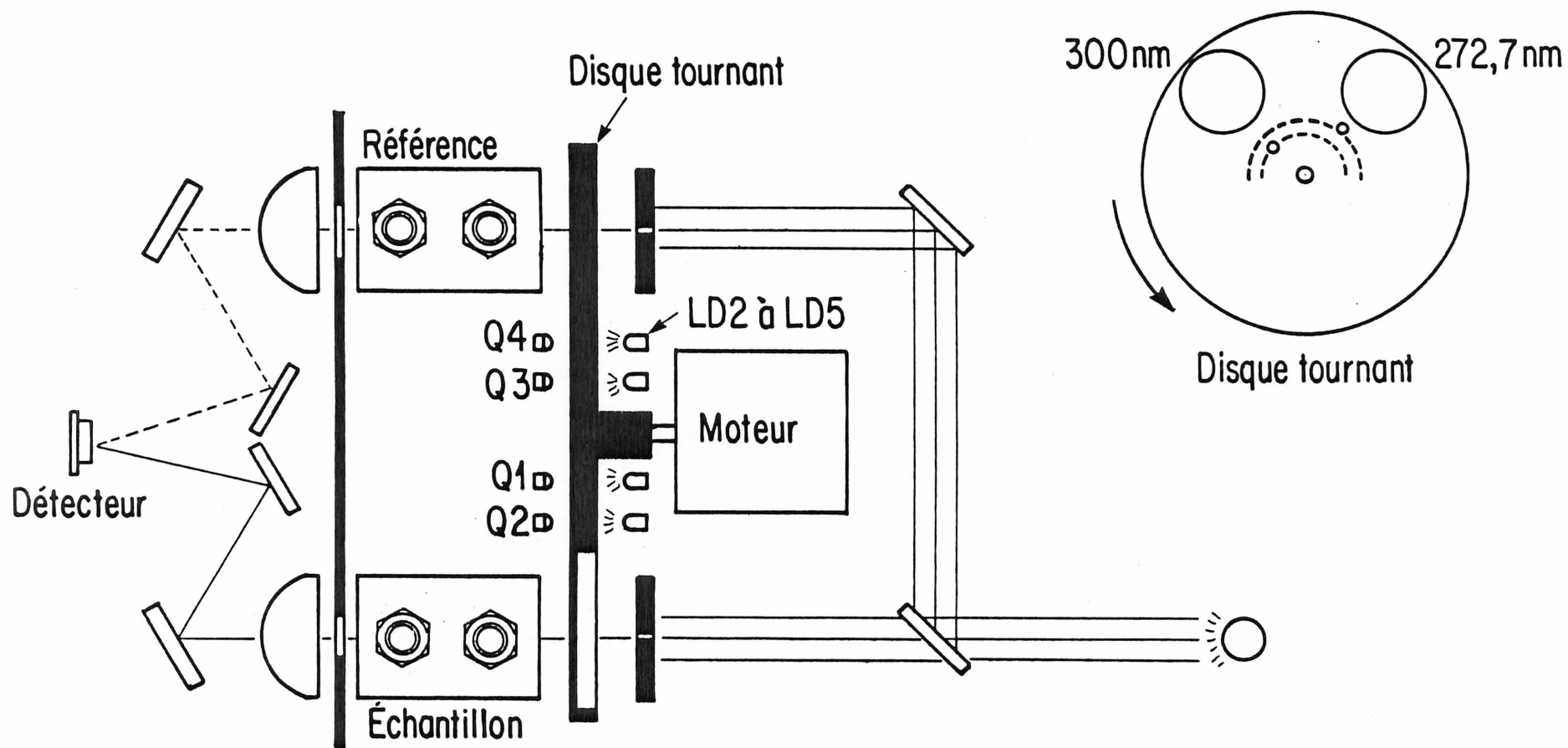


FIG. 5. Disposition des composantes optiques et du système de synchronisation des signaux.

3.3 Description de l'instrument

L'ensemble instrumental est présenté à la Fig. 6. Il est composé du bloc d'alimentation de la lampe (a) (modèle 27-1015 de la compagnie Ealing Corporation), d'un porte lampe ventilé (b) (Ealing, modèle 27-1031), et du boîtier en aluminium (c) contenant les composantes optiques et électroniques de la sonde. La surface interne du boîtier a été enduite d'une peinture noire mate afin d'éviter les réflexions. Sur la face avant se trouvent les raccords d'entrée et de sortie qui donnent accès aux cellules. L'appareil est également muni d'un affichage digital à trois chiffres Analog Device AD 2026 et d'une sortie analogique du signal affiché (non visible à la Fig. 6). De plus, toutes les unités (a, b et c) possèdent une mise à la terre commune.

Des photos de l'intérieur de la sonde sont présentées aux Figs 7 et 8. Une cloison sépare la partie contenant le détecteur (a) du reste du montage (b); celle-ci est munie de deux orifices qui ne laissent passer que les deux faisceaux lumineux. Les composantes optiques sont fixées à des supports ajustables montés sur des rails; ce système a été conçu pour permettre l'alignement des faisceaux optiques. Des tubes de nylon d'un diamètre interne de 4 mm relient les cellules aux raccords d'entrée et de sortie.

3.4 Description des composantes du système optique

3.4.1 Lampe

La sonde est munie d'une lampe à arc au xénon Osram modèle XB0 150W/1, d'une puissance de 150 watts. Cette lampe a été choisie en raison de sa durée de vie assez longue de 1200 heures; cette condition est

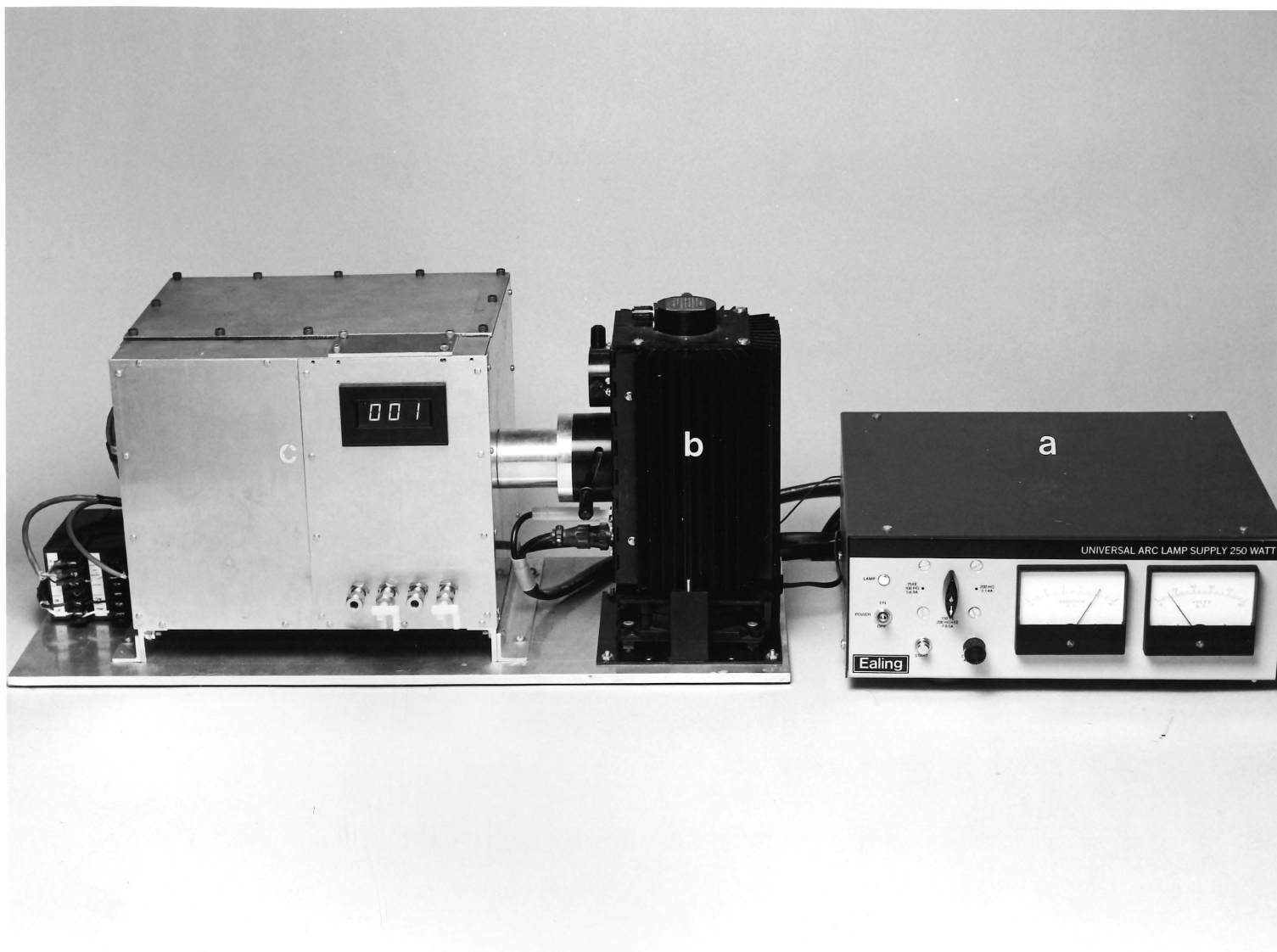


FIG. 6. Photographie de l'ensemble instrumental constituant le prototype: (a) bloc d'alimentation de la lampe; (b) porte-lampe; (c) sonde spectroscopique.

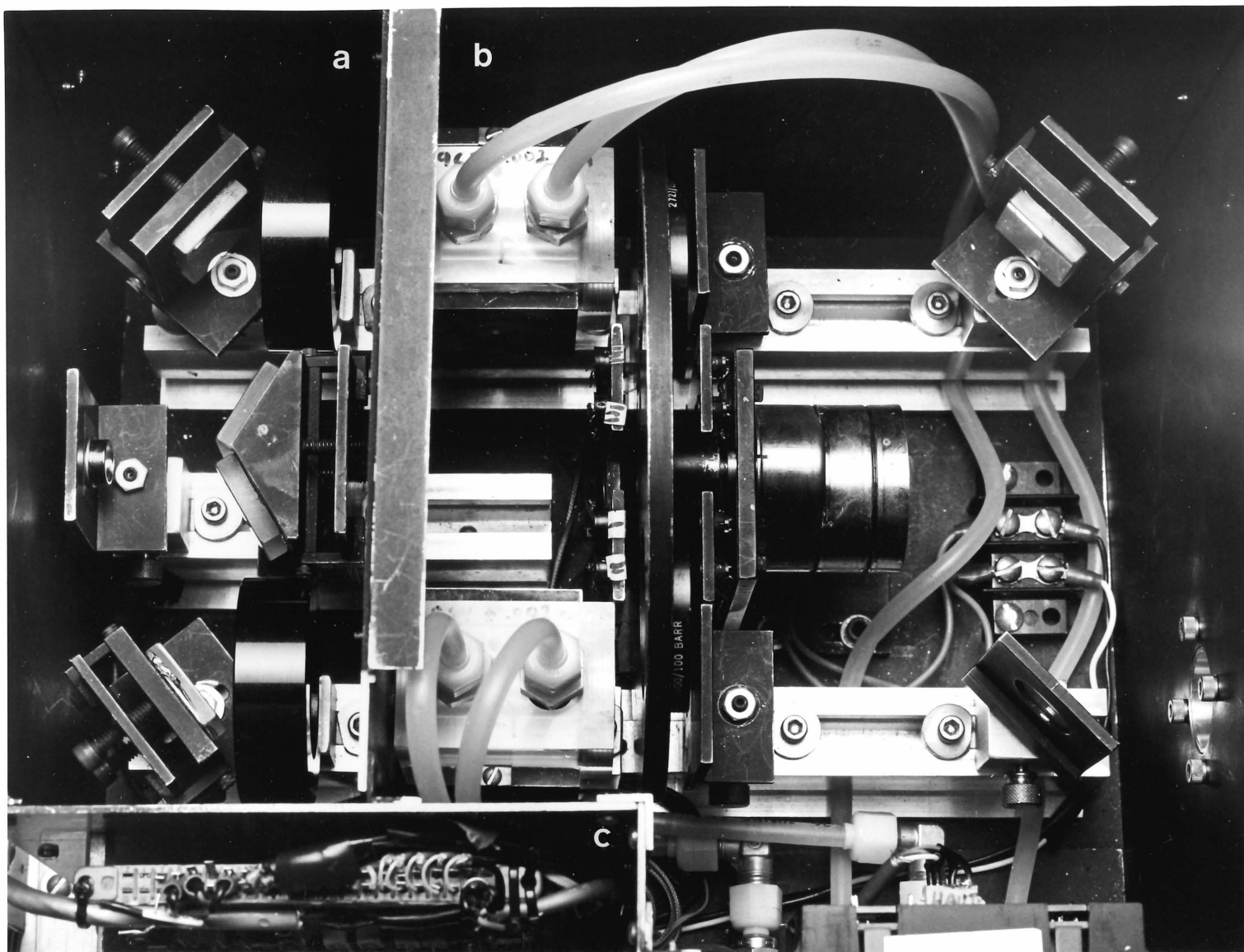


FIG. 7. Photographie de l'intérieur de la sonde spectroscopique: vue du dessus: (a) compartiment du détecteur; (b) compartiment des cellules; (c) compartiment de l'électronique.

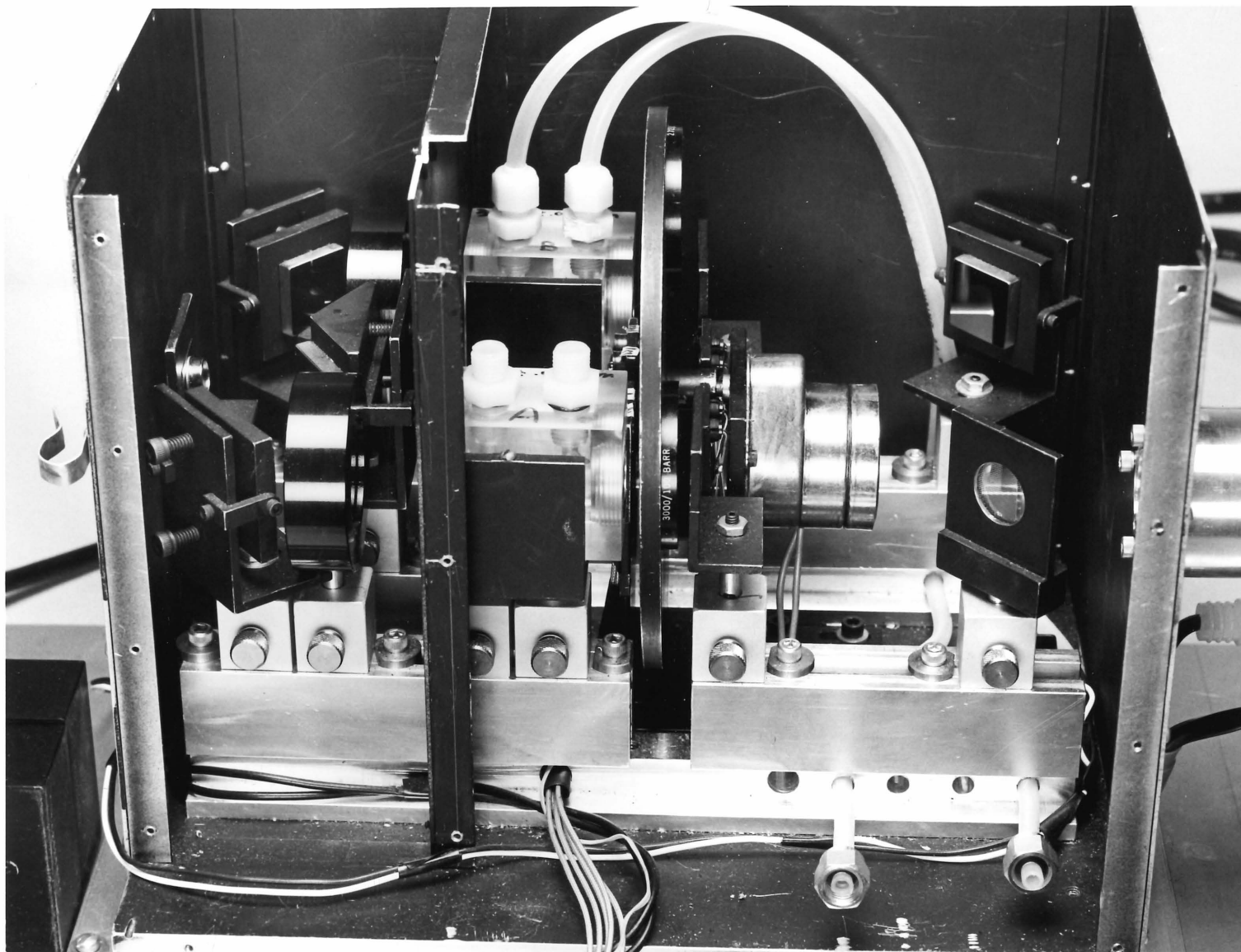


FIG. 8. Photographie de l'intérieur de la sonde spectroscopique: vue de côté.

importante pour un appareil appelé à fonctionner en mode continu. De plus, le xénon présente un spectre d'émission continu dans l'ultraviolet; ce spectre est présenté à la Fig. 9.

3.4.2 Séparateur de faisceau

Le séparateur de faisceau Ealing numéro 31-8808 est constitué d'un disque de quartz de 25,4 mm de diamètre et de 1,6 mm d'épaisseur; une de ses faces est recouverte à 50% d'un grillage d'aluminium. Un spectre de transmission enregistré entre 250 et 350 nm a permis de constater que le faisceau transmis correspond à 47% de la lumière incidente.

3.4.3 Miroirs

Les miroirs ont été fabriqués par la compagnie Ealing Corporation. Ils sont constitués d'un support en pyrex finement poli mesurant 25,4 mm X 25,4 mm X 6,35 mm à la surface duquel a été vaporisée une couche d'aluminium recouverte ensuite d'une substance diélectrique ("Ealing UV enhanced aluminum coating"). Cette surface possède une réflexion de 89% dans la région de 220 à 350 nm.

3.4.4 Filtres d'interférence

Les filtres d'interférence ont été fabriqués par la compagnie Barr Associates Inc. selon nos spécifications. Leur spectre de transmission fourni par le fabricant est reproduit à la Fig. 10. Le premier possède un maximum de transmission à 272,7 nm avec une largeur à mi-hauteur de 1,1 nm, ce qui correspond à la plus petite largeur de bande techniquement réalisable par les différents fabricants consultés. Le second possède un maximum à 299,3 nm avec une largeur à mi-hauteur de

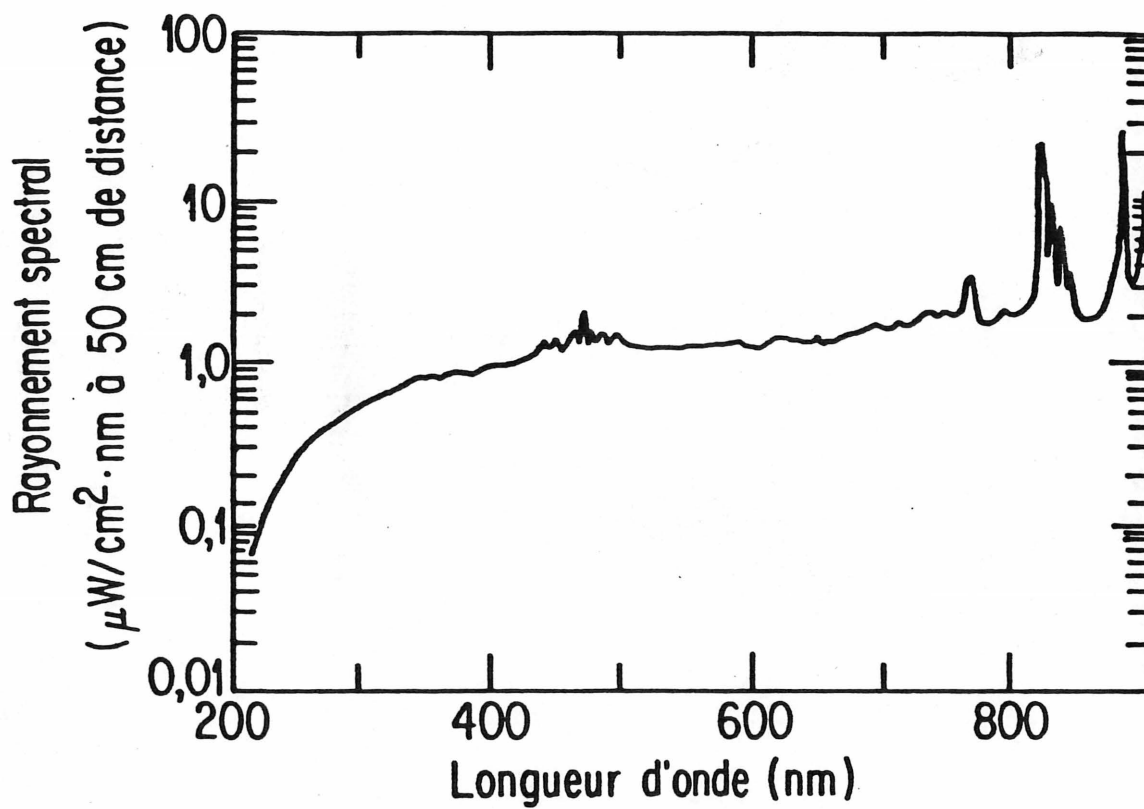


FIG. 9. Spectre d'émission d'une lampe à arc au xénon de 150 W.

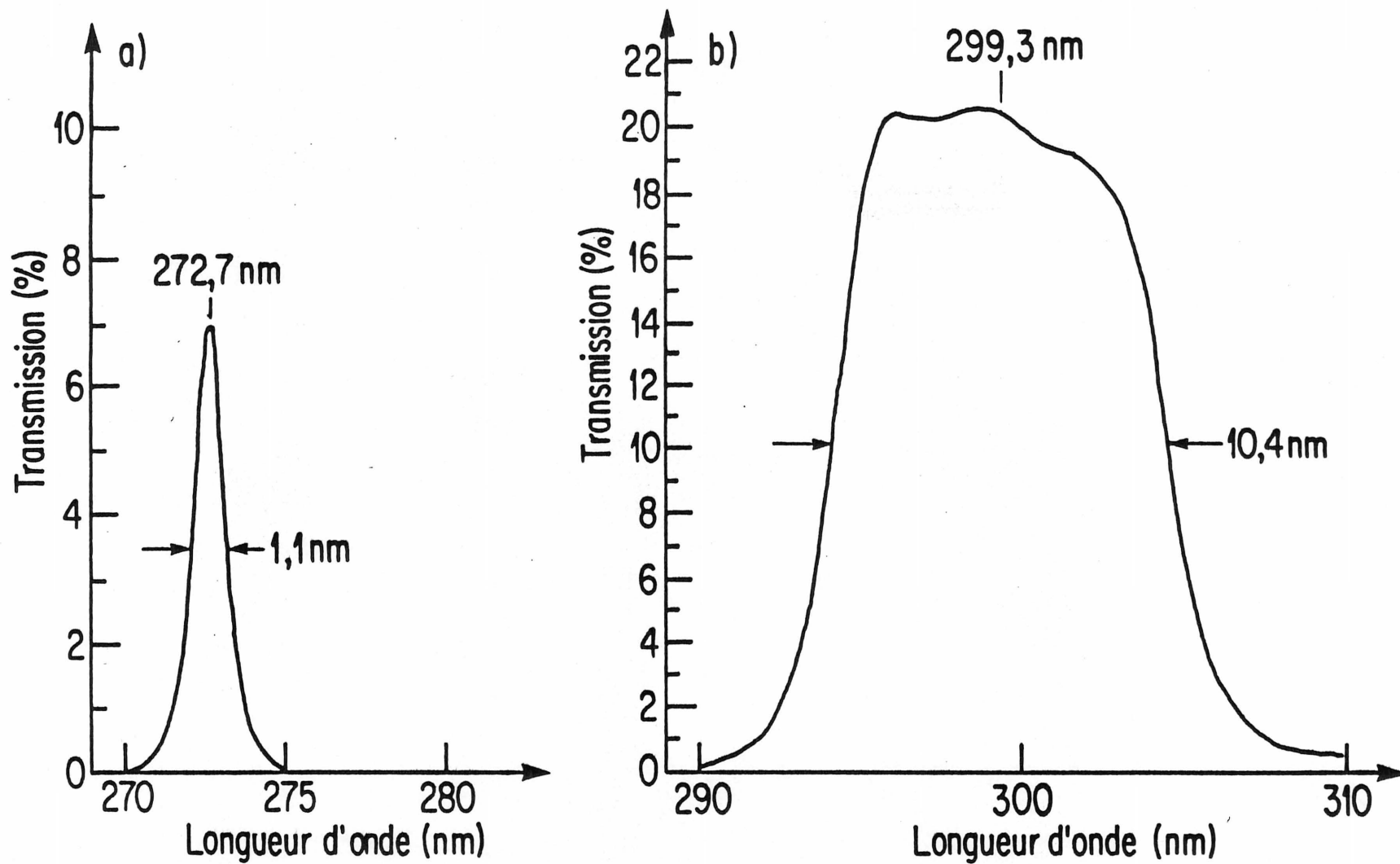


FIG. 10. Spectre de transmission des filtres d'interférence.

10,4 nm. La différence dans l'intensité transmise des deux filtres compense en bonne partie le fait que l'absorption du $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ est plus considérable à 300 nm qu'à 272,7 nm (voir Fig. 3). L'intensité de la lumière qui atteindra le détecteur pour ces deux bandes passantes sera donc du même ordre de grandeur; un ajustement dans l'amplification des signaux viendra ensuite compenser complètement la disparité entre les deux filtres.

3.4.5 Moteur

Le moteur de la compagnie Synchron, modèle 900, est muni d'un train d'engrenages qui fixe la vitesse de rotation à 60 tours par minute. Il est alimenté en tension alternative de 110 V, 60 hertz.

3.4.6 Cellules

Les cellules optiques à écoulement sont présentées aux Figs 11 et 12. Elles sont faites d'un bloc de plexiglas mesurant 55,9 mm X 38,1 mm X 44,5 mm, perforé sur toute sa longueur d'un trou de 15,9 mm de diamètre. Ces cellules sont fermées aux deux extrémités par une fenêtre de quartz (b) de 25,4 mm de diamètre et de 1,6 mm d'épaisseur. Cette dernière est maintenue en place par un anneau de serrage en aluminium (a) et l'étanchéité est assurée par des joints toriques (c). Le parcours optique des cellules est de 4,0 cm. L'écoulement de la solution se fait par deux orifices situés sur le dessus du bloc où sont vissés des raccords Swagelock en nylon.

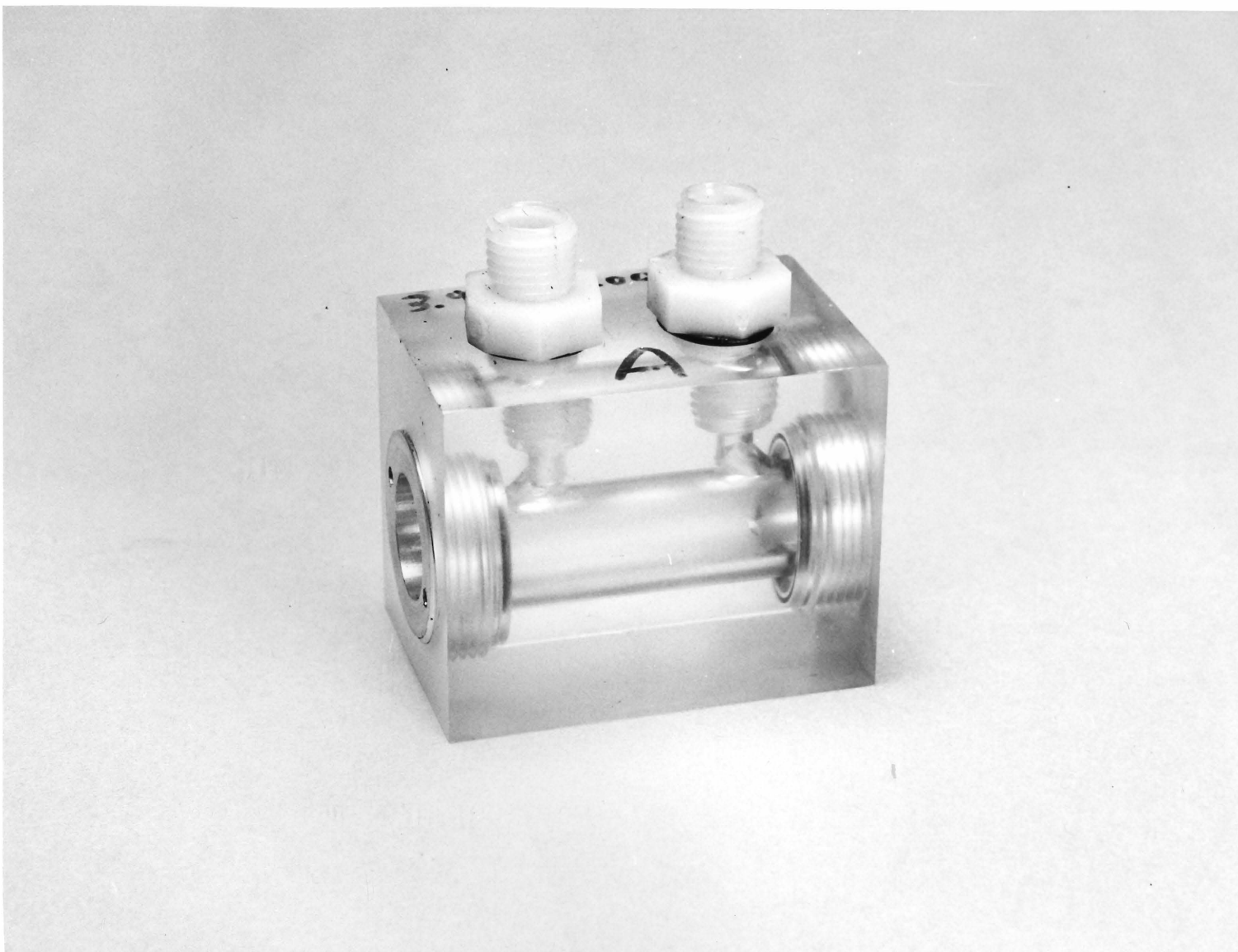


FIG. 11. Photographie de la cellule optique.

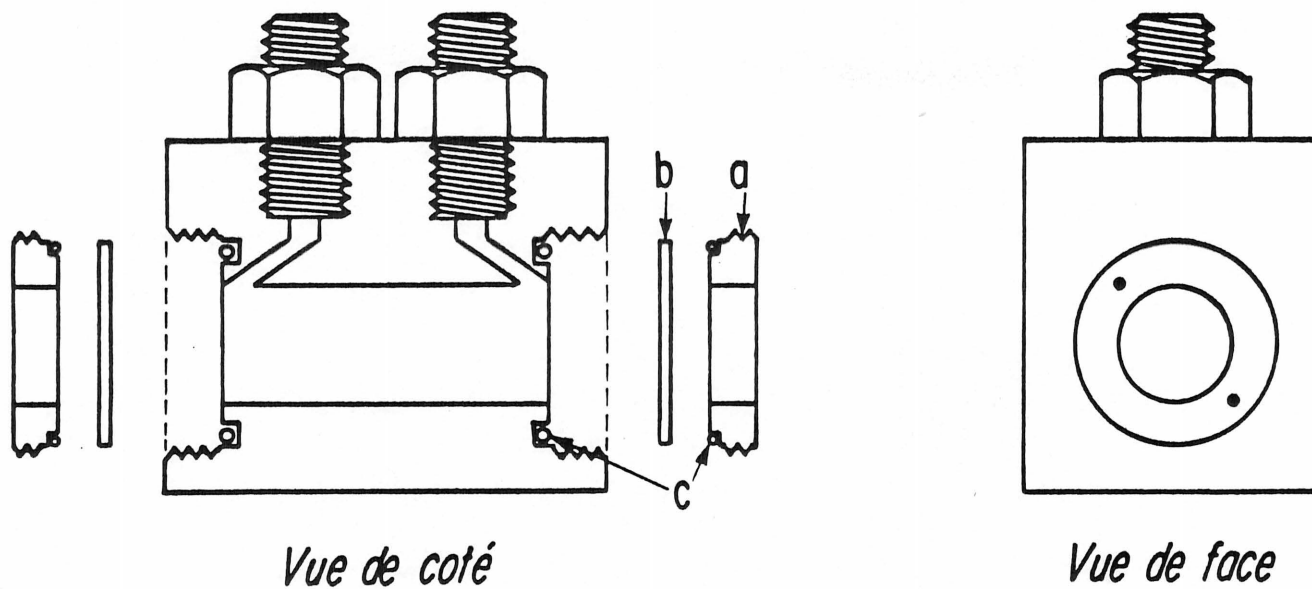


FIG. 12. Schéma éclaté de la cellule optique: (a) anneau de serrage; (b) fenêtre de quartz; (c) joints toriques.

3.4.7 Lentilles

Les lentilles plano-convexes proviennent de la compagnie Oriel Corporation. Elles sont en quartz d'un diamètre de 38,2 mm et de distance focale de 50 mm.

3.4.8 Détecteur

Une photodiode au silicium, Ealing modèle 28-4497, est utilisée comme détecteur. Elle a une surface active de 33 mm^2 et un temps de réponse de 3 μsec . La sensibilité de cet élément en fonction de la longueur d'onde est présentée à la Fig. 13. Bien que le maximum de sensibilité se situe dans le visible, la réponse est nettement satisfaisante dans la région d'intérêt (0,1 A/W à 300 nm et 0,08 A/W à 272,7 nm).

3.5 Traitement électronique

La Fig. 14 montre la plaque de montage des composantes électroniques choisies pour le traitement des signaux. Cette plaque est située dans un compartiment isolé de telle sorte qu'on peut y avoir accès sans affecter le fonctionnement de la sonde (voir c, Fig. 7). Dans le développement du prototype, l'étalonnage était réalisé directement sur la plaque par l'ajustement de potentiomètres. L'interconnexion des composantes a été faite à l'aide de fils de calibre 30 enroulés autour des bornes des supports.

Le plan détaillé du circuit électronique est présenté à la Fig. 15. Celui-ci peut se subdiviser en quatre parties: l'alimentation électrique (voir Fig. 15A), l'amplification du signal du détecteur (Fig. 15B), un circuit logique qui synchronise les lectures avec la position du

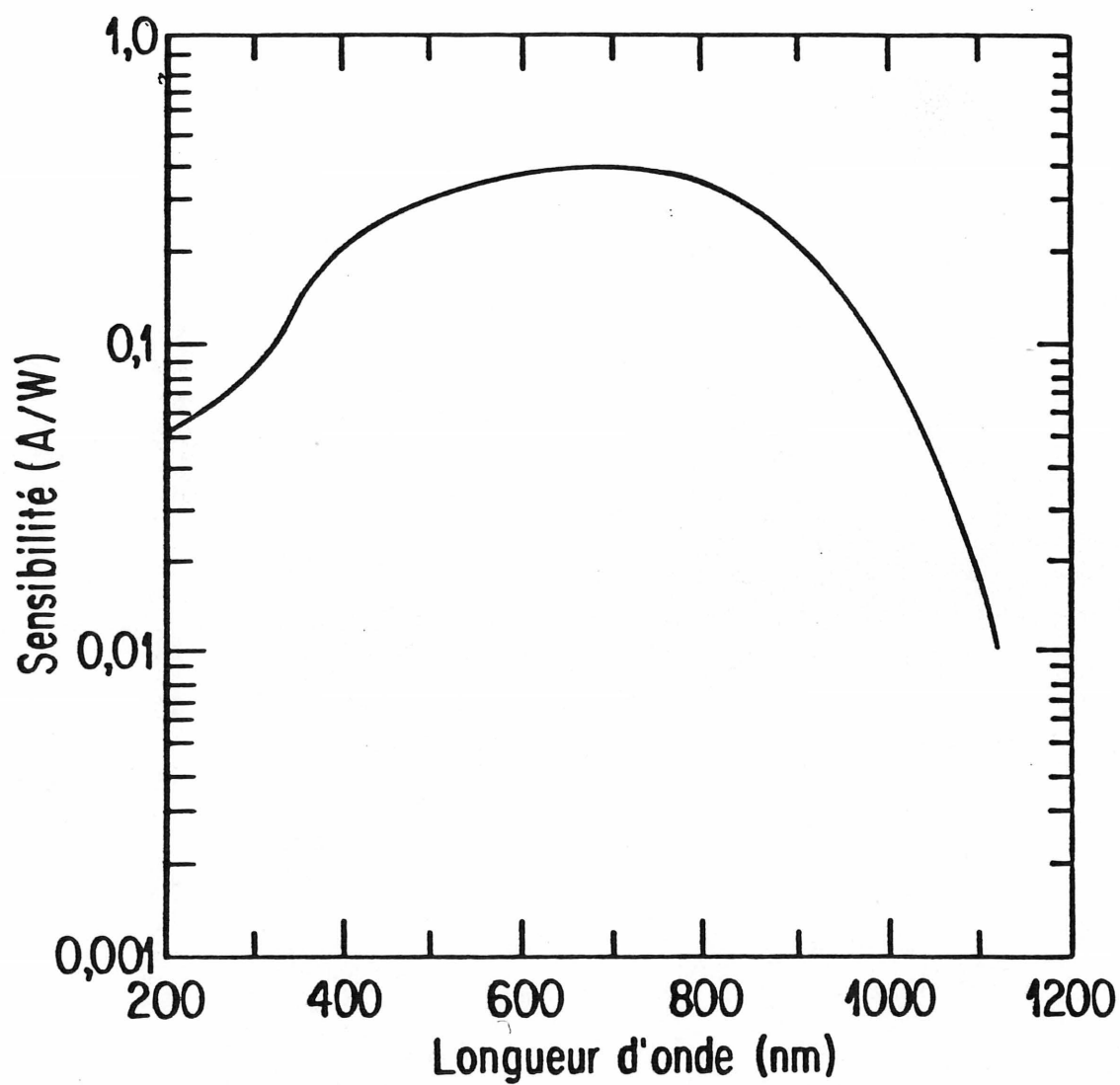


FIG. 13. Sensibilité du détecteur en fonction de la longueur d'onde.

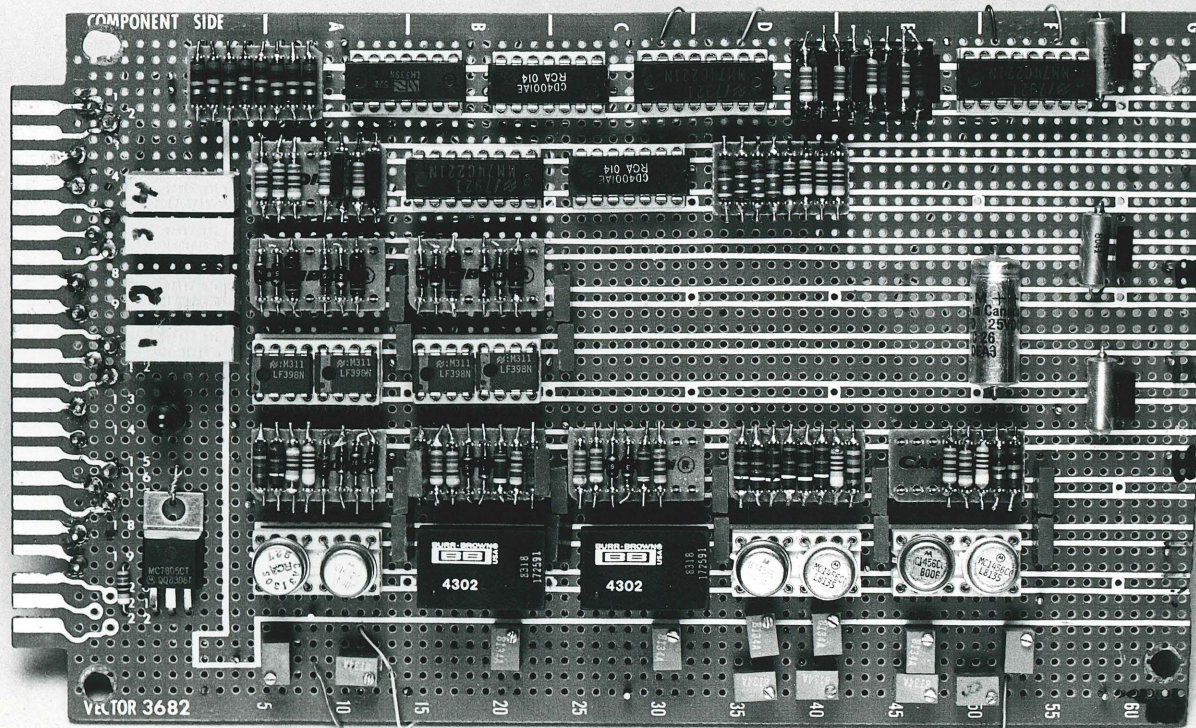
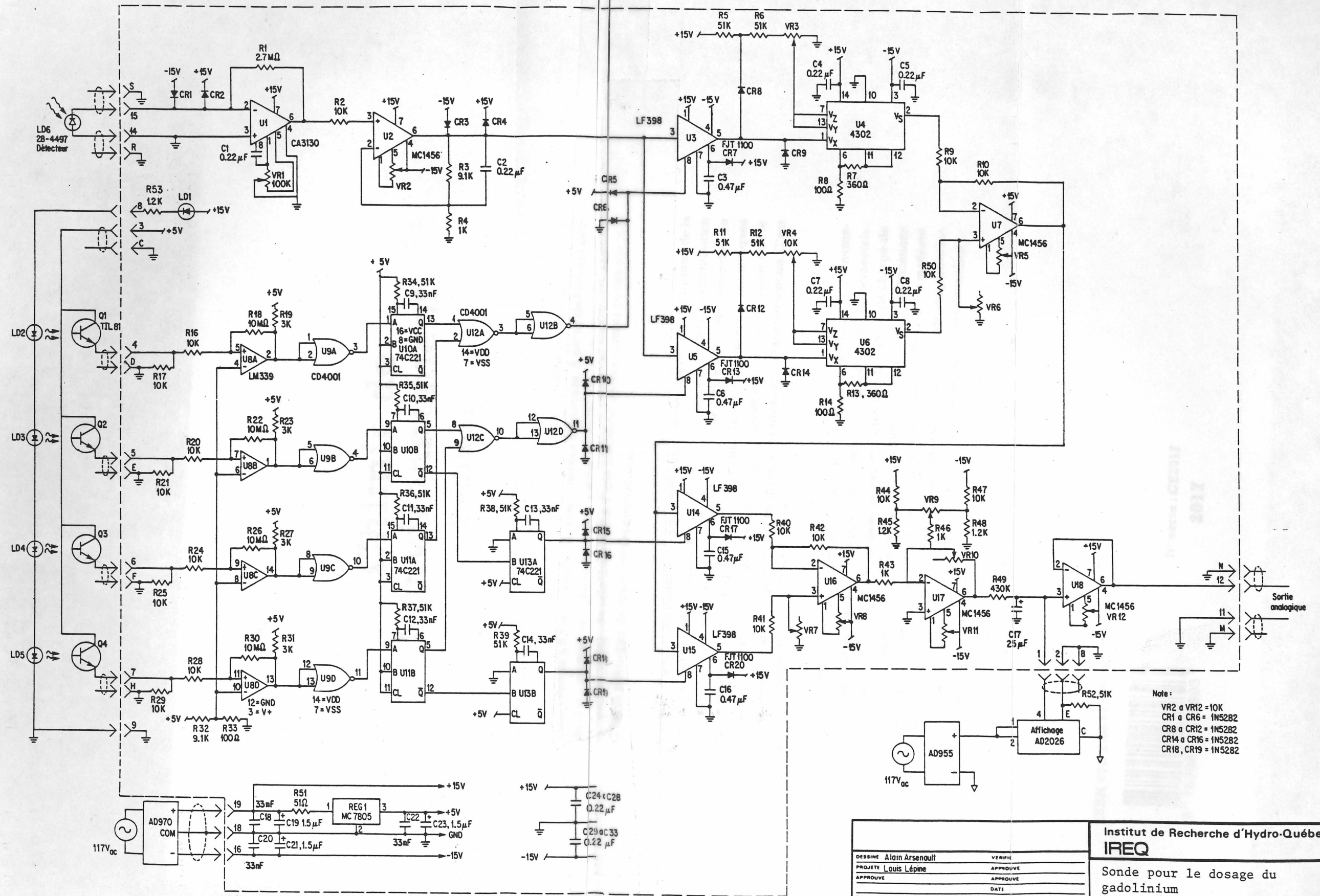


FIG. 14. Photographie de la plaque de montage du circuit électronique.

FIG. 15. Plan détaillé du circuit électronique.



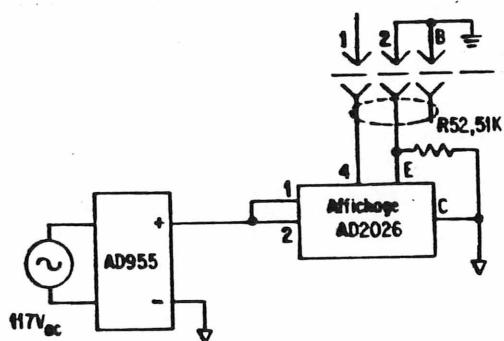
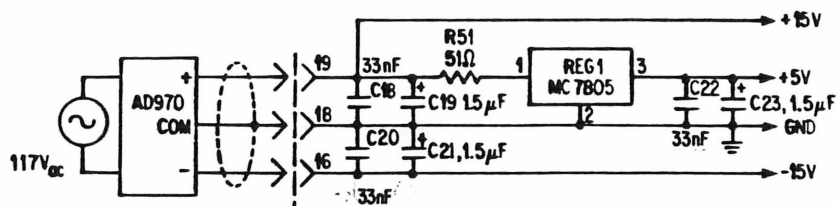


FIG. 15A. Alimentation électrique.

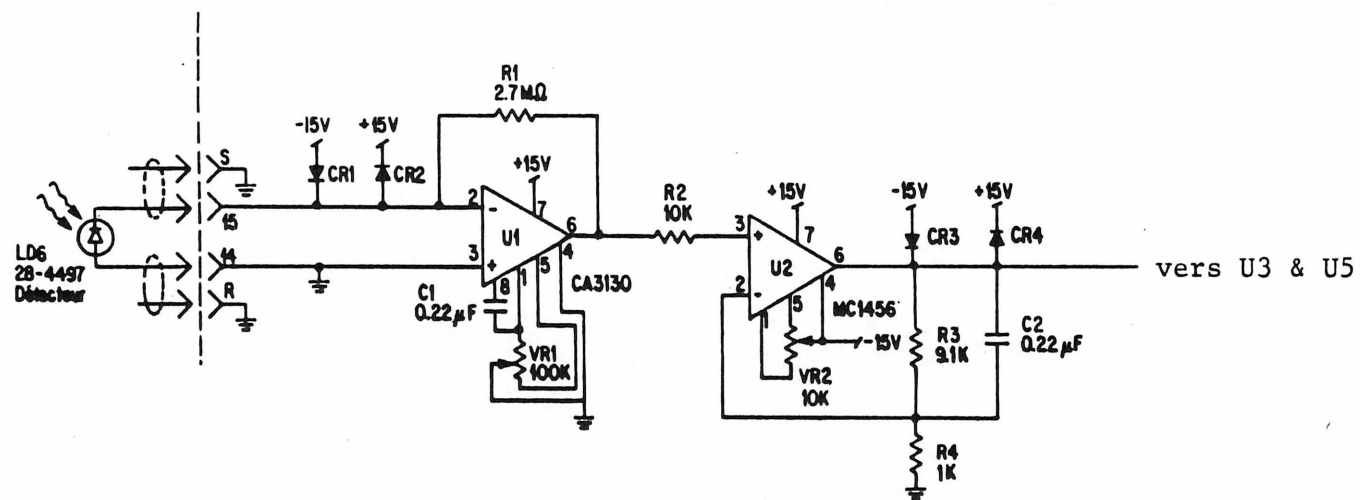


FIG. 15B. Circuit d'amplification du signal du détecteur.

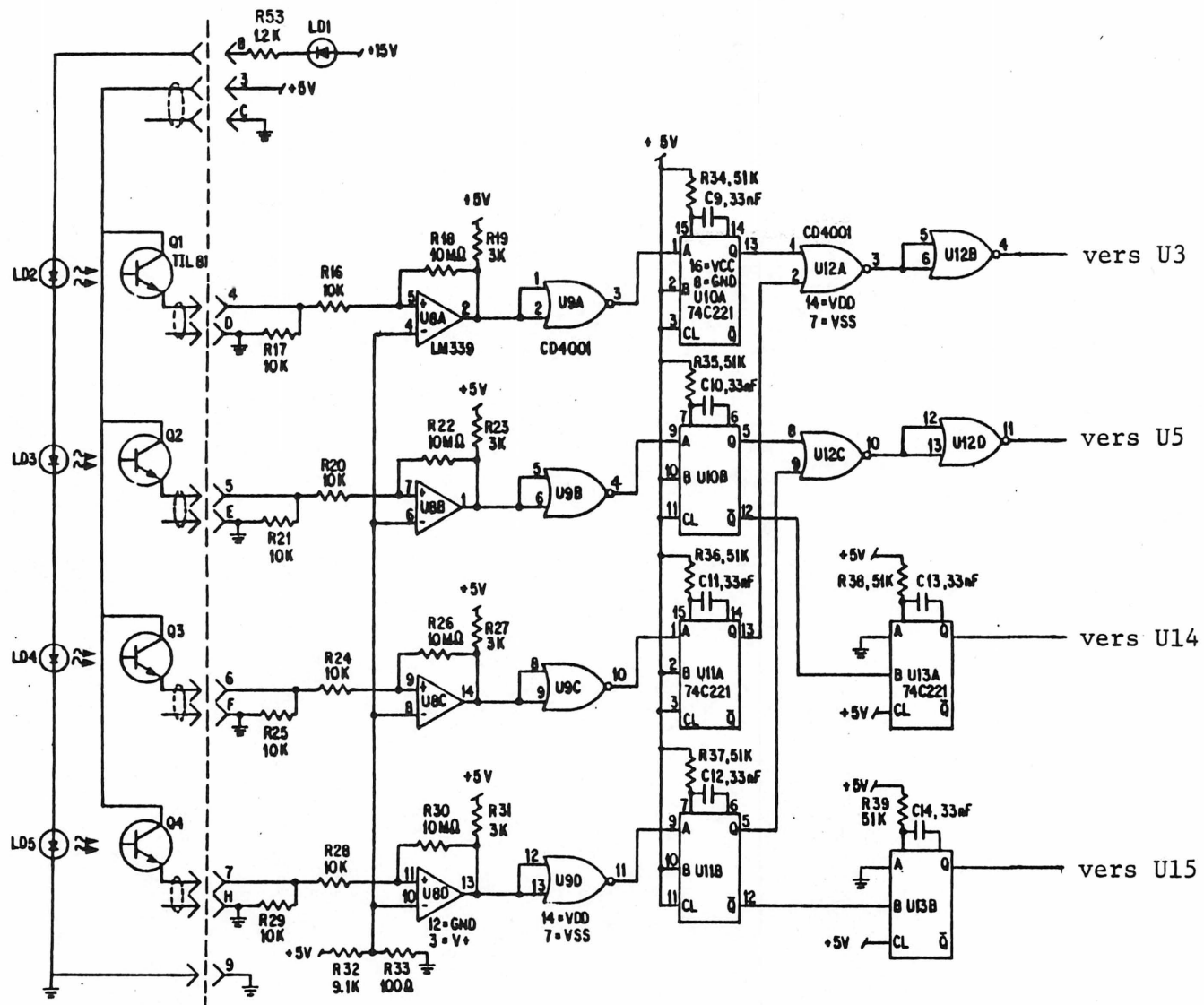


FIG. 15C. Circuit logique de synchronisation des signaux.

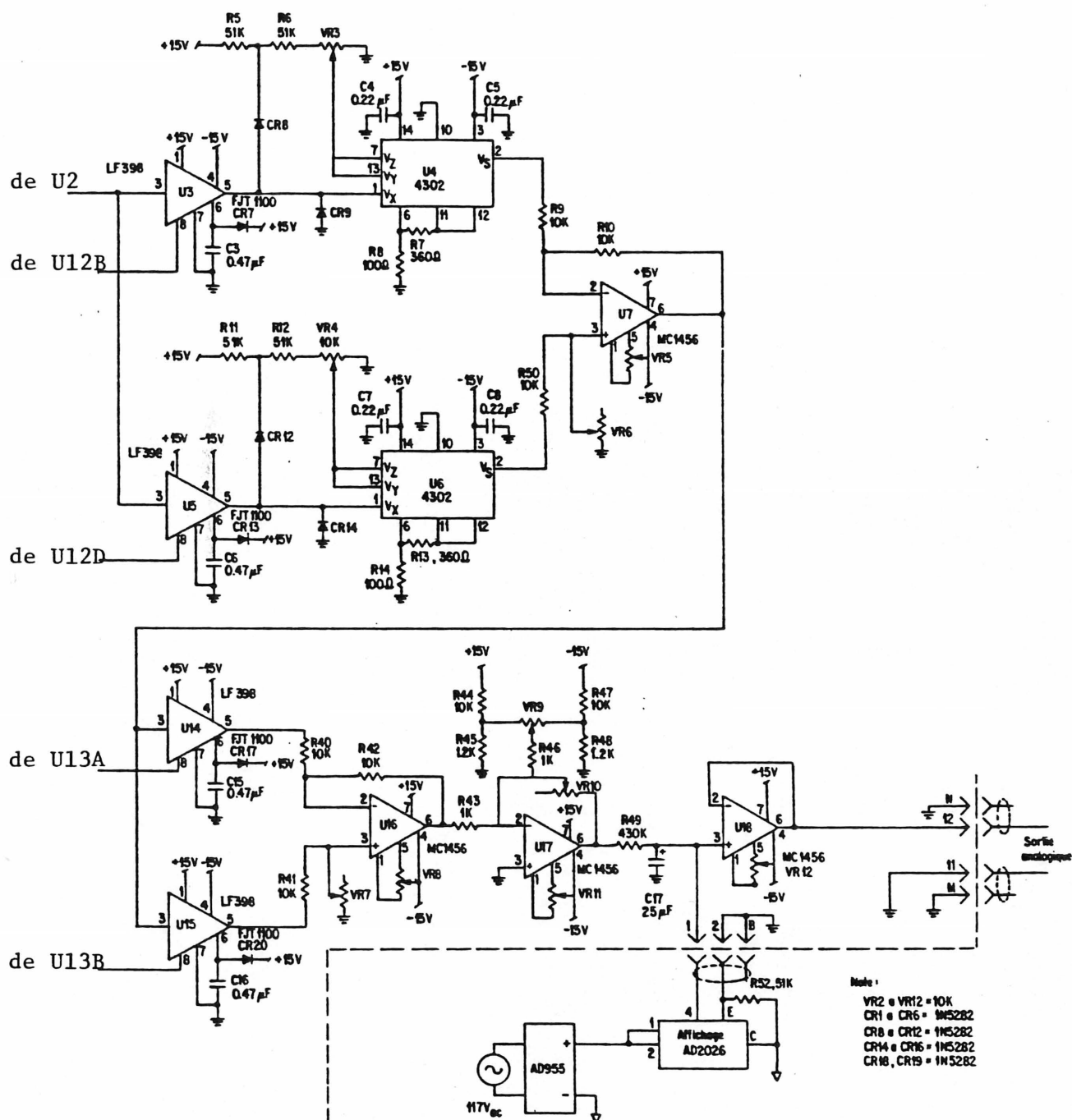


FIG. 15D. Circuit analogique de traitement des signaux.

disque (Fig. 15C) et un circuit analogique qui traite les signaux amplifiés du détecteur (Fig. 15D).

3.5.1 Alimentation électrique (Fig. 15A)

Les composantes électroniques de la partie analogique sont alimentées en tension +15 et -15 V par une source intégrée AD 970 de la compagnie Analog Device. Le point commun de la source n'est mis à la terre en aucun point du circuit. L'alimentation en tension +5 V des composantes de la partie logique se fait par l'intermédiaire d'un régulateur de voltage MC7805; celui-ci est alimenté par le AD 970 (borne +15V) au travers d'une résistance de 51Ω qui limite le courant à environ 300 mA. Une deuxième source d'Analog Device, AD 955, alimente le module d'affichage. Les points communs des deux alimentations (AD 970 et AD 955) sont reliés par une résistance de $51\text{ k}\Omega$.

3.5.2 Amplification du signal du détecteur (Fig. 15B)

Un courant est produit à la jonction P-N de la photodiode lorsque celle-ci est excitée par un faisceau lumineux. Pour le système tel que conçu, le courant est de l'ordre de 10 nA pour une cellule contenant une solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ de 8 g/L en Gd. Ce faible courant (I) est ensuite converti en tension à l'aide de l'amplificateur opérationnel U1 où le potentiel de sortie V_s est donné par l'équation:

$$V_s = 2,7 \times 10^6 \Omega \cdot I$$

Cette tension est ensuite amplifiée sans inversion de signe par l'amplificateur opérationnel U2 avec un gain de 10,1; le signal résultant est transmis à l'entrée du circuit analogique où il sera traité.

La Fig. 16 donne un exemple type du signal de sortie de U2 en fonction de la concentration de la solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. La relation est de type exponentielle inverse, semblable à celle prédite par la loi de Beer-Lambert pour un faisceau lumineux monochromatique.

3.5.3 Circuit logique (Fig. 15C)

Lorsque la rotation du disque expose un phototransistor (Q) à la diode correspondante (LD), la tension à l'émetteur atteint un maximum. Cette impulsion est ensuite transformée en onde carrée par un comparateur (U8) dont la tension de référence est fixée à +55 mV. Le voltage de sortie du comparateur passe alors de 0 à +5 V lorsque le signal d'entrée dépasse cette valeur (+55 mV). Une résistance de 10 M Ω a été introduite pour ajouter une rétroaction positive de 5 mV lors du changement d'état du comparateur, afin d'éviter les oscillations du signal de sortie. Une porte logique NOR (U9) agit comme tampon et inverse l'onde carrée avant de la transmettre au monostable (U10 ou U11). Ce dernier génère une impulsion carrée de 1,7 msec qui débute lorsque le signal d'entrée passe de +5 à 0 V. C'est pendant ce court laps de temps que le signal amplifié provenant de la photodiode sera échantillonné par le circuit analogique.

La séquence des signaux émis par les phototransistors et leur progression dans le circuit logique sont illustrés à la Fig. 17. Ces impulsions sont de l'ordre de +2 V et d'une durée d'environ 40 msec à la base du pic (voir Fig. 17A). Elles se répètent pour un phototransistor donné (ex. Q1) après une seconde, c'est-à-dire le temps requis par le disque pour effectuer un tour complet. La Fig. 17B illustre le traitement subit par une de ces impulsions à travers les différentes composantes du circuit décrit précédemment.

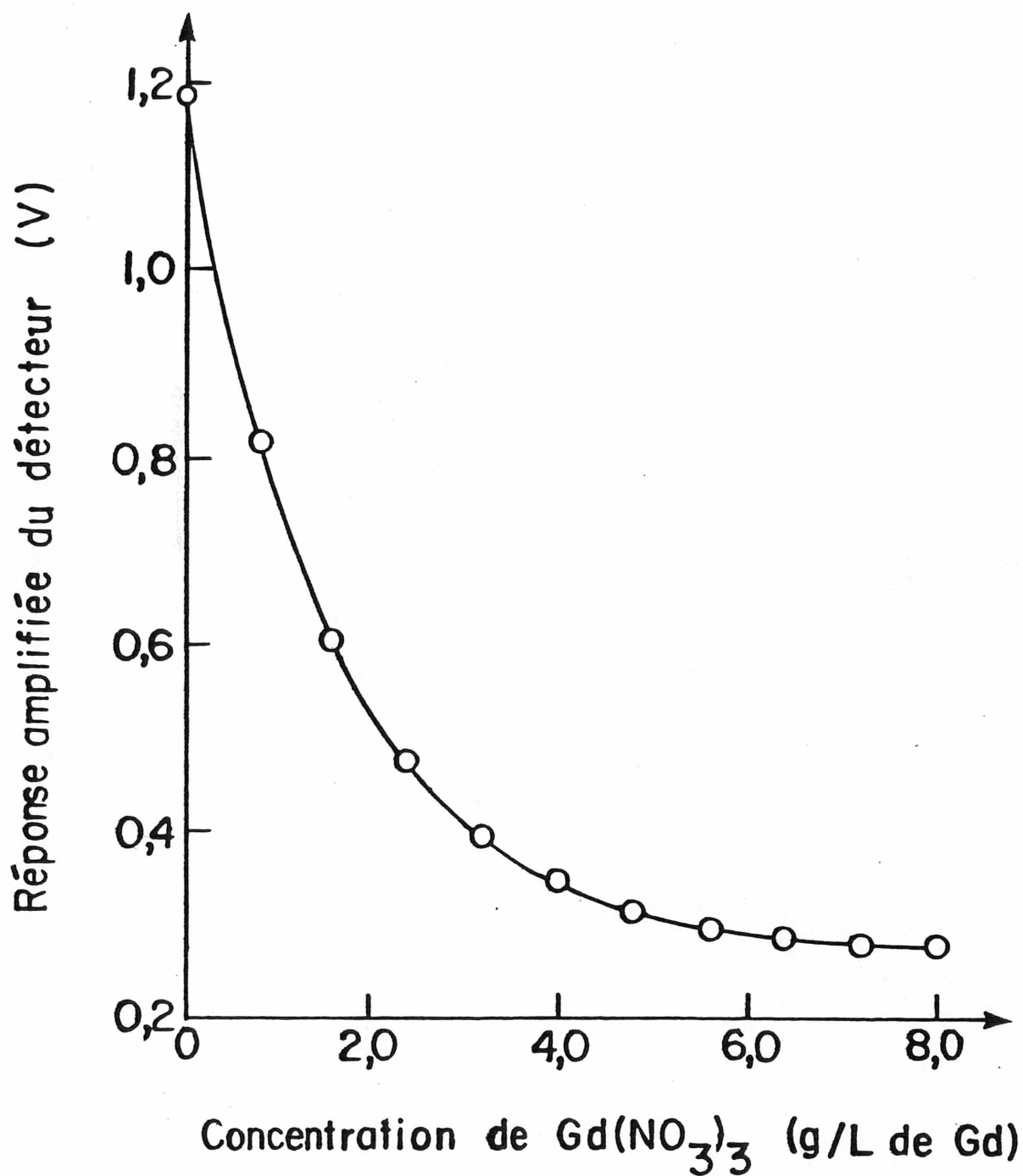


FIG. 16. Réponse du détecteur après amplification pour différentes solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ à la bande passante de 272,7 nm.

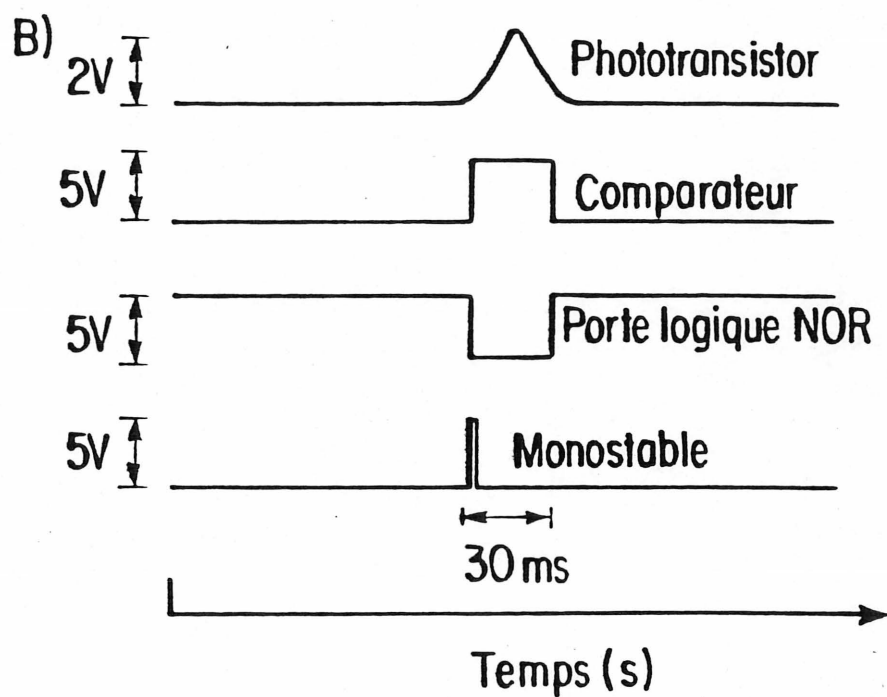
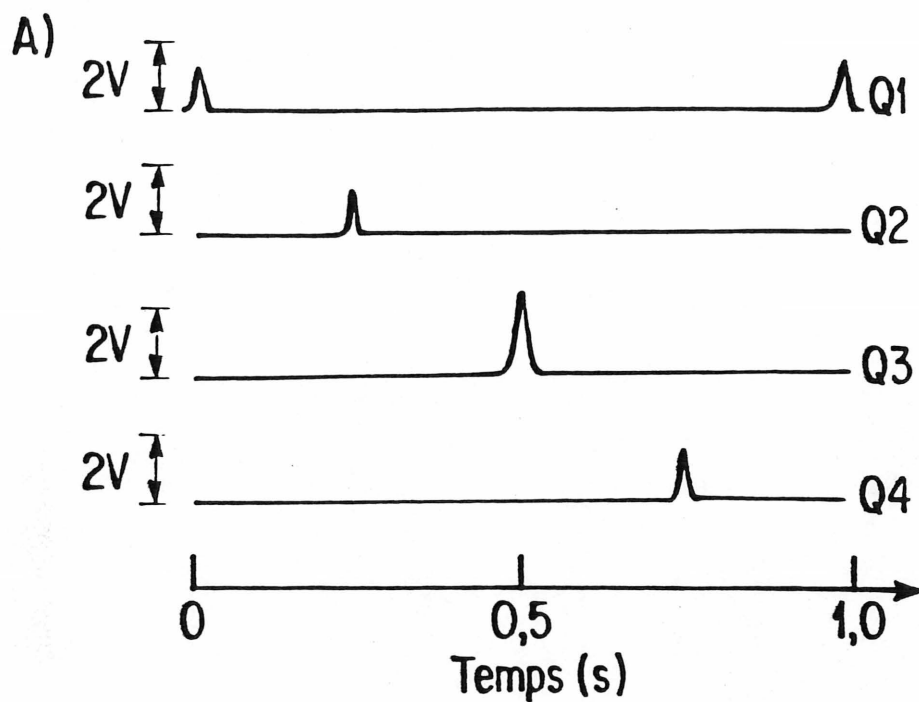


FIG. 17. Traitement des impulsions de synchronisation par le circuit logique.

D'autre part, les sorties des quatre monostables sont jumelées deux à deux par des portes logiques NOR (U12A et U12C). L'un ou l'autre des signaux des monostables U10A et U11A, produit lorsque le filtre de 300 nm est en position de lecture, crée une impulsion identique à la sortie de la porte logique U12B. Cette dernière impulsion est transmise à l'entrée logique de l'échantillonneur-bloqueur U3 ("sample and hold"). Les signaux de U10B et U11B génèrent quant à eux des impulsions à l'entrée logique de U5, qui correspondent au positionnement du filtre de 272,7 nm.

Deux autres monostables (U13A et U13B) complètent le circuit logique. Leur signal d'entrée provient respectivement de la sortie \bar{Q} des monostables U10B et U11B; ils produisent une impulsion carrée de 1,7 msec qui débute au moment où se termine celles de U10B et U11B. L'impulsion fournie par U13A indique la fin de la séquence de lecture à 300 et 272,7 nm pour l'échantillon, alors que celle de U13B marque la fin de la même séquence pour la référence. Les signaux de U13A et U13B sont transmis à l'entrée logique des échantillonneurs-bloqueurs U14 et U15 respectivement.

La Fig. 18 présente la progression des signaux émis par le circuit logique et leur effet sur la prise de mesure par le circuit analogique de traitement des signaux.

3.5.4 Circuit analogique de traitement des signaux (Fig. 15D)

Les échantillonneurs-bloqueurs U3 et U5 constituent les portes d'entrée du circuit analogique. Ce type de composante possède deux modes distincts d'opération. Tout d'abord, lorsque l'entrée logique devient +5V, il passe en mode échantillonneur; la tension à l'entrée analogique

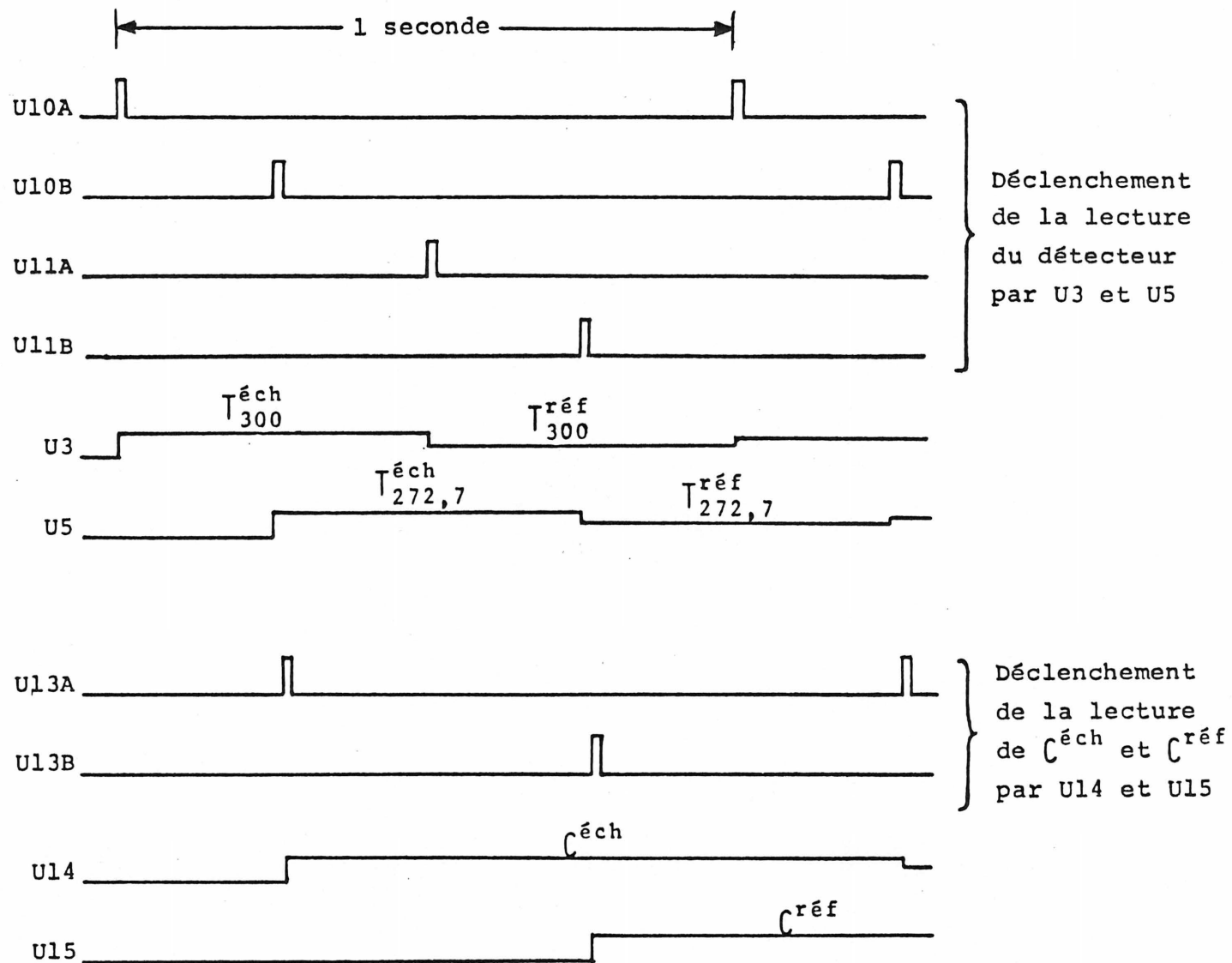


Fig. 18: Déclenchement de la prise de mesure par le circuit analogique de traitement des signaux.

est reproduite à la sortie et permet la charge d'un condensateur externe. D'autre part, lorsque l'entrée logique tombe à 0V, il devient en mode bloqueur; à ce moment, la tension de sortie est celle aux bornes du condensateur externe. Cette tension est maintenue jusqu'à ce qu'une nouvelle impulsion soit reçue à l'entrée logique. Toutefois, la décharge du condensateur externe occasionne une dérive du signal; celle-ci est inférieure à 0,1 mV/sec dans notre circuit, ce qui n'affecte pas de façon appréciable les mesures.

Le traitement mathématique que subissent les signaux prélevés par U3 et U5 est illustré à la Fig. 19. Lorsque le filtre de 300 nm est centré dans le faisceau échantillon, le signal amplifié de la photodiode est maintenu à la sortie de U3. Un quart de seconde plus tard, le détecteur reçoit le faisceau lumineux issu du filtre de 272,7 nm et le signal est mémorisé par U5. Ces deux signaux sont ensuite traités par un convertisseur multiple (U4 ou U6) dont le voltage à la sortie V_s est donné par l'équation suivante :

$$[3.1] \quad V_s = V_y \left(\frac{V_z}{V_x} \right)^m$$

où V_x , V_y et V_z représentent la tension aux entrées et m est déterminé par les résistances aux bornes 6, 11 et 12 (voir Fig. 15D). Dans notre circuit, $m = 4,6$ alors que V_y et V_z sont fixés par VR3 ou VR4 à des potentiels variant entre 0 et 1,34 volts. L'équation 3.1 peut alors s'écrire

$$V_s = V_y (V_z)^{4,6} \left(\frac{1}{V_x} \right)^{4,6}$$

DETECTION ET
PREAMPLIFICATION

INVERSION DE
LA REPONSE

SOUSTRACTION DE
LA CONTRIBUTION
DES IONS NO_3^-

COMPARAISON ENTRE
L'ECHANTILLON ET
LA REFERENCE

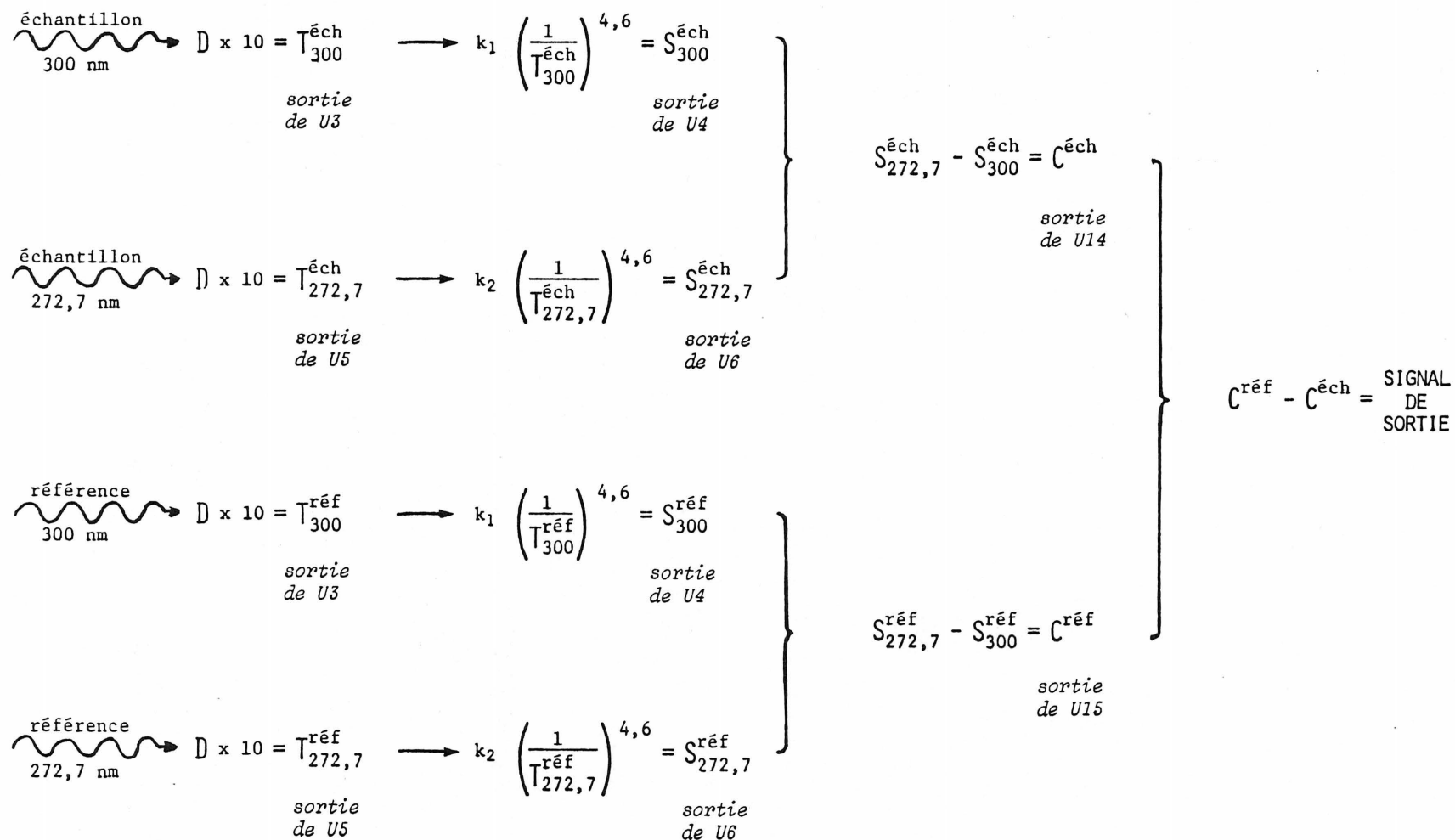


Fig. 19: Traitement mathématique des signaux provenant du détecteur.

Le potentiel de sortie de ces convertisseurs est donc inversement proportionnel au signal d'entrée à la puissance 4,6. Cette composante permet de transformer la réponse du détecteur (voir Fig. 16) pour obtenir un signal qui augmente avec la concentration, tel qu'illustré à la Fig. 20. Les potentiomètres VR3 et VR4 sont ajustés de telle sorte que le signal de sortie de U4 soit égal à la portion du signal de sortie de U6 attribuable à l'absorption des ions NO_3^- à 272,7 nm. Cet ajustement a été réalisé avec une solution de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ dont la teneur en nitrate était équivalente à celle de la solution cible de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. Ce composé a été choisi en raison de la similitude de la bande d'absorption des ions nitrates avec celle des solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$.

La tension à la sortie de U4 est ensuite soustraite de celle de U6 par l'amplificateur opérationnel U7. La tension résultante correspond alors à l'absorption des ions Gd^{3+} de l'échantillon dans la bande passante de 272,7 nm. Cette information est lue par l'échantillonneur-bloqueur U14 durant l'impulsion du monostable U13A; elle y est ensuite mémorisée. Les signaux provenant de la cellule de référence sont traités de la même façon que ceux de l'échantillon, sauf que le résultat est mémorisé par U15. Le fait d'utiliser les mêmes composantes électroniques assure un traitement rigoureusement identique pour les deux faisceaux.

L'amplificateur opérationnel U16 permet finalement de soustraire le signal de l'échantillon (U14) de celui de la référence (U15). Le potentiomètre VR7 compense la différence d'intensité des deux faisceaux lumineux; il a été ajusté avec la solution cible de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ dans les deux

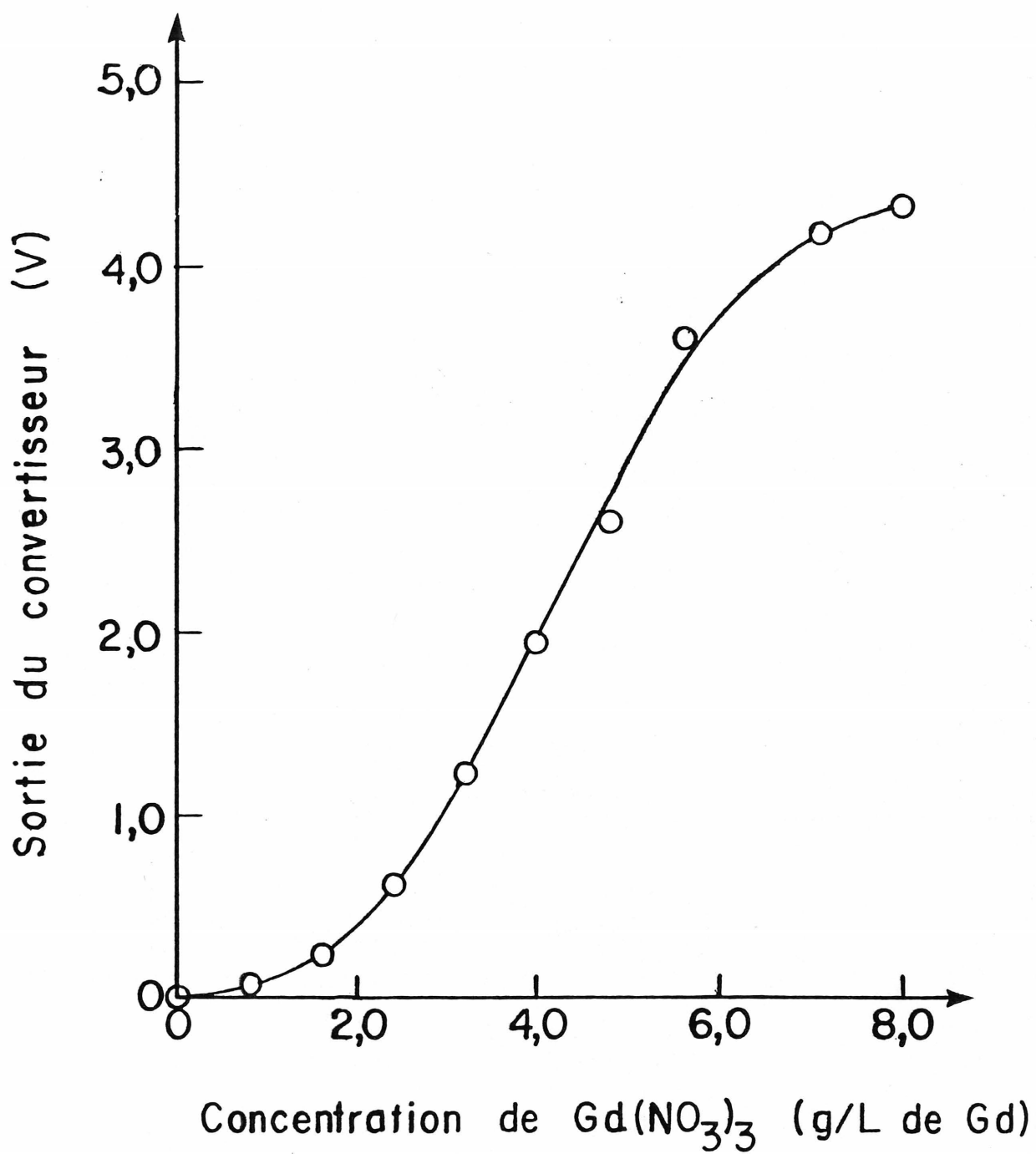


FIG. 20. Exemple type du signal de sortie du convertisseur U6 pour différentes solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$.

cellules. Le signal à la sortie de U16 est ensuite amplifié par U17. Les potentiomètres VR10 et VR9 servent respectivement à ajuster le gain et le zéro de l'appareil. Un circuit RC permet d'amortir les fluctuations du signal de sortie de U17 avant l'affichage. Le signal apparaît également aux bornes de la sortie analogique externe par l'entremise du circuit suiveur de U18.

Ainsi, la sonde analytique présente à chaque seconde une lecture en millivolt reliée à la différence entre l'absorption des ions Gd^{3+} dans l'échantillon et celle dans la référence. La concentration de cet ion dans la solution échantillonnée peut alors être déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

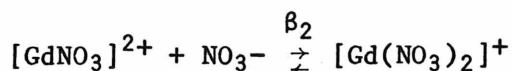
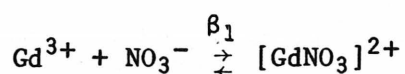
CHAPITRE 4

RÉSULTATS

4.1 Caractérisation des espèces ioniques du nitrate de gadolinium en solution aqueuse

4.1.1 Espèces ioniques présentes en fonction de la concentration

Les solutions aqueuses de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ possèdent un caractère légèrement acide; par exemple, le pH d'une solution de 0,509 M (équivalent à 8 g/L de Gd) est d'environ 4,5. La participation des ions OH^- aux phénomènes de complexation est négligeable à ce pH. Les ions Gd^{3+} et NO_3^- existent dans ces solutions sous forme libre ou de complexes ioniques de formule $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$. Les équilibres de ce système ont été présentés par Irish et ses collaborateurs (30, 31) et par Garnsey et Ebdon (32) comme étant :



Dans le but de mieux connaître les espèces présentes dans les solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, la proportion d'ions nitrates libres a été mesurée pour des concentrations allant de 5×10^{-3} à 0,2 M; ces données sont présentées à la Fig. 21. Pour les concentrations inférieures à 0,02 M, 100% des ions nitrates sont libres en solution; le sel de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ est donc

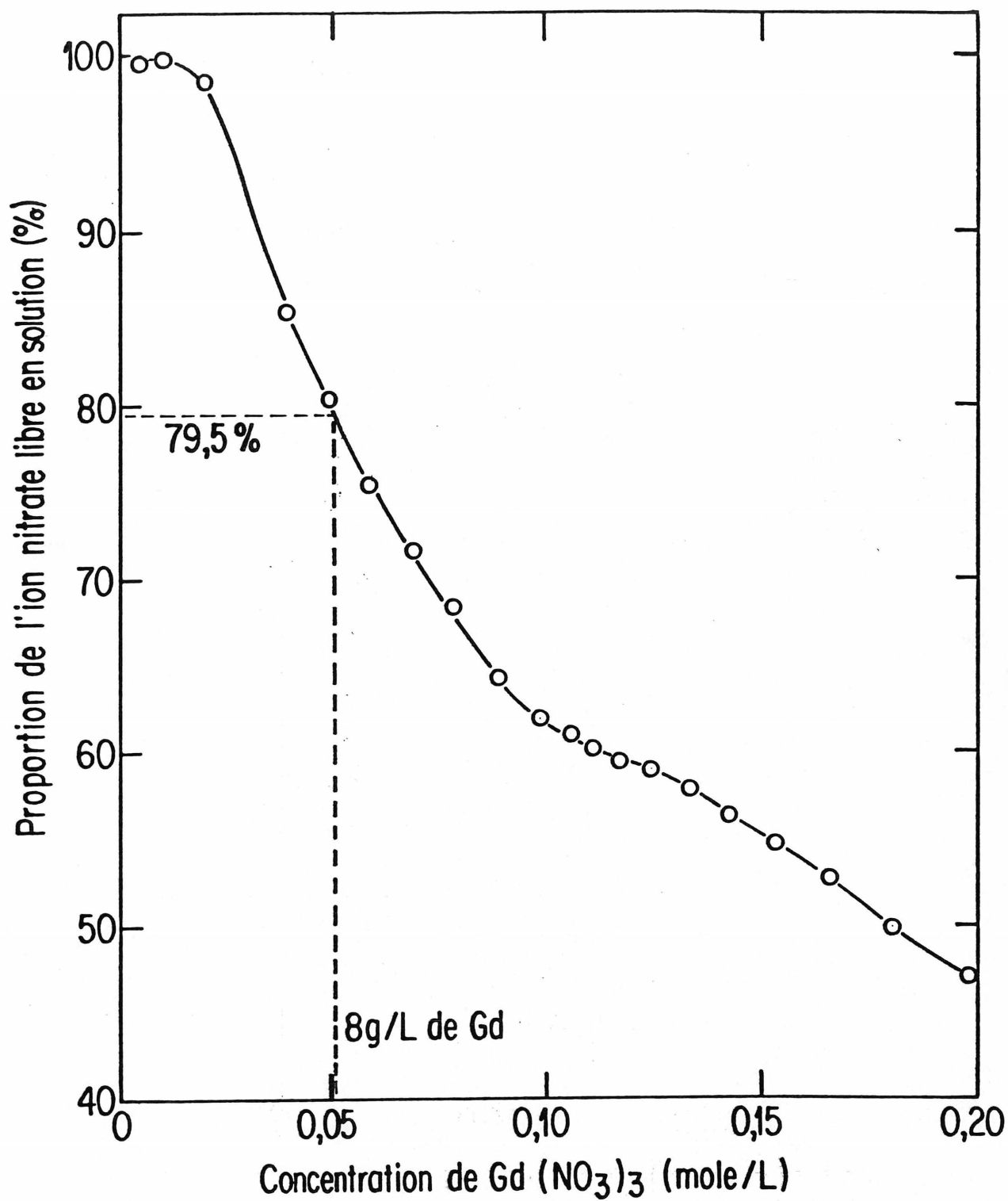


FIG. 21. Proportion des ions nitrates libres dans différentes solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$.

complètement dissocié. Cependant, à des concentrations plus élevées, la proportion des ions NO_3^- libres décroît au profit de la formation de complexes. De plus, l'inflexion notée aux environs de 60% de nitrates libres serait attribuable au point d'équilibre entre les formes ioniques $[\text{GdNO}_3]^{2+}$ et $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2]^+$.

A partir de ce graphique, la proportion de nitrate libre dans les solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ utilisées à la centrale de Gentilly-2 a été évaluée à 79,5%. Ceci implique que seulement une partie du gadolinium est sous forme libre Gd^{3+} . D'après les valeurs de β_1 et β_2 calculées par Cheung et Irish (31), le complexe majeur serait sous la forme $[\text{GdNO}_3]^{2+}$. Les principales espèces ioniques en solution sont donc NO_3^- , Gd^{3+} et $[\text{GdNO}_3]^{2+}$.

Ce phénomène de complexation ne devrait pas affecter l'absorption spectroscopique du gadolinium à cause de l'effet d'écran de ses électrons 5s et 5p sur les électrons 4f. Par contre, la bande d'absorption du nitrate devrait s'élargir avec la complexation des ions NO_3^- . L'influence de ce phénomène sera évaluée à la section 4.2.2.

4.1.2 Influence du pH sur l'équilibre des espèces ioniques en solution

La précipitation d'hydroxyde de gadolinium en milieu basique est un phénomène connu depuis longtemps (33-35). Dans le but de déterminer le pH de précipitation de la solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ utilisée à Gentilly-2, nous avons titré une solution de même concentration avec une solution de KOH 1,0 M. La concentration des ions NO_3^- était mesurée tout au long du titrage. Ces résultats apparaissent à la Fig. 22.

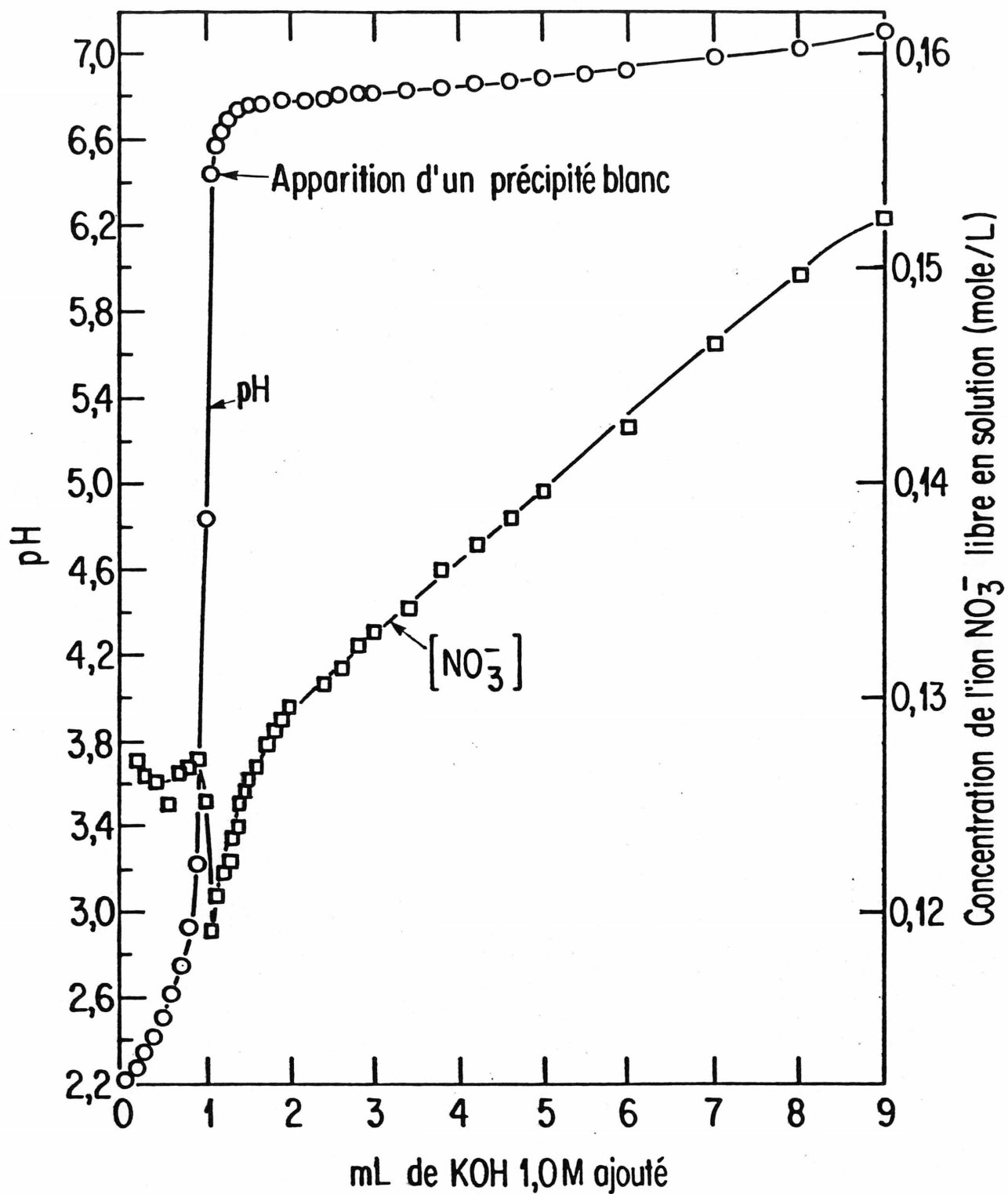


FIG. 22. Evolution du pH et de la concentration des ions NO_3^- lors du titrage d'une solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ de 8,0 g/L de Gd (0,0509 M) par une solution de KOH 1,0 M.

Lorsque le pH atteint 6,4 , la solution devient légèrement blanchâtre. L'apport additionnel de base rend la solution opaque; le pH se stabilise entre 6,8 et 7,0 , indiquant la formation d'un hydroxyde de gadolinium. Celui-ci demeure en suspension dans la solution.

La progression de la concentration des ions NO_3^- libres nous donne une bonne indication des réactions qui se passent pendant le titrage. Avec l'augmentation du pH, on note une diminution de la concentration des ions NO_3^- libres pour atteindre un minimum vers pH 2,5. Cette diminution serait attribuable au déplacement des équilibres vers la formation du complexe soluble $[\text{GdNO}_3]^{2+}$. Par la suite, on assiste à une baisse rapide de la teneur en NO_3^- qui est suivie de l'apparition d'un précipité (pH 6,4). Cette baisse de la teneur en nitrate pourrait être attribuable à la formation d'un complexe intermédiaire d'hydroxynitrate, dont l'existence a déjà été notée par Mzareulishvili et Natidze (36), qui ont déterminé que sa structure correspond à $4 \text{Gd}(\text{OH})_3 \cdot \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$. Nos observations viennent également confirmer l'hypothèse avancée par Moeller et Kremers (34) qui avaient suggéré la formation d'un sel basique de gadolinium pendant le processus de précipitation. Lors de la poursuite du titrage, les ions OH^- remplacent progressivement les ions NO_3^- complexés, ce qui est confirmé par l'augmentation de la concentration de cet ion en solution et la stabilisation du pH. Ainsi, à la fin du titrage, la totalité des ions NO_3^- sont libres en solution et tout le gadolinium est sous forme d'hydroxyde. Le calcul stoechiométrique de la quantité des ions OH^- impliqués indique que la formation du précipité nécessite deux ions hydroxyles par atome de gadolinium; cela suggère une structure du type $\text{Gd}_n(\text{OH})_{2n}$.

La formation de ce précipité devra être évitée lors de l'utilisation de la sonde spectroscopique. En effet, l'opacification de la solution rendra la sonde inopérante; le pH des solutions à doser devra donc être inférieur à 6,4. Cela n'est cependant pas un obstacle pour l'implantation de la sonde à la centrale Gentilly-2 car le pH des solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ du système d'arrêt d'urgence est maintenu inférieur à 5.

4.2 Vérification expérimentale du concept de mesure

4.2.1 Vérification du coefficient d'extinction molaire du Gd à différentes concentrations

Le coefficient d'extinction molaire (ϵ) des deux principales bandes d'absorption du gadolinium (272,7 et 275,5 nm) a été calculé à partir de l'absorbance lue pour des solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ à différentes concentrations; ces données figurent au Tableau 2. Aucune variation notable n'a pu être remarquée sur toute la plage de concentration, malgré le fait que nous notions à la section 4.1.1 la présence de complexes. La constance du coefficient d'extinction molaire permet de conclure que la loi de Beer-Lambert est respectée sur toute la plage de concentration.

4.2.2 Vérification du rapport des absorptions de l'ion NO_3^- à 300 et 272,7 nm

L'utilisation de l'absorption de l'ion nitrate à 300 nm pour soustraire l'absorbance de cet ion à 272,7 nm est basée sur l'hypothèse que le rapport des absorbances du NO_3^- à ces deux longueurs d'onde demeure constant sur toute la plage de concentration prévue. Cela a été vérifié expérimentalement pour des solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ allant de 7,0 à 8,0 g/L de Gd; les données recueillies sont présentées au Tableau 3. Celles-ci démontrent que pour ces petites variations de concentration, le rapport

TABEAU 2 - Vérification du coefficient d'extinction molaire du Gd^{3+} à 272,7 et 275,5 nm pour différentes concentrations de $Gd(NO_3)_3$

Concentration de $Gd(NO_3)_3$		$\epsilon_{272,7 \text{ nm}}^{(1)}$	$\epsilon_{275,5 \text{ nm}}^{(1)}$
(g/L de Gd)	(10^{-2} M)	(L mole $^{-1}$ cm $^{-1}$)	(L mole $^{-1}$ cm $^{-1}$)
1,6	1,02	2,1	---
3,2	2,04	1,9	3,3
4,8	3,06	2,0	3,0
8,0 ⁽²⁾	5,10 ⁽²⁾	2,1	3,3
11,2	7,14	2,2	3,2
14,4	9,18	2,3	3,2
16,0	10,20	2,2	3,3

(1) Coefficient d'extinction molaire

(2) Concentration cible de Gentilly-2

TABEAU 3 - Vérification du rapport entre l'absorption du NO_3^- à 272,7 et 300 nm pour différentes concentrations de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

Concentration de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (g/L de Gd)	Absorbance		$A_{272,7}$
	$\lambda = 272,7 \text{ nm}$	$\lambda = 300 \text{ nm}$	A_{300}
8,0 ⁽¹⁾	1,110	0,490	0,441
7,8	1,061	0,464	0,437
7,6	1,038	0,460	0,443
7,4	1,025	0,452	0,441
7,2	0,990	0,442	0,446
7,0	0,968	0,431	0,445

(1) Concentration cible de Gentilly-2

des absorbances est constant à $\pm 1\%$. La déformation de la bande d'absorption du NO_3^- , notée lorsqu'il y a complexation, n'affecte donc pas de façon appréciable nos mesures.

4.3 Résultats de la sonde analytique

4.3.1 Réponse de la sonde à différentes concentrations

La Fig. 23 présente la réponse de la sonde analytique pour différentes solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. Les points expérimentaux représentent la moyenne de trois essais effectués à une journée d'intervalle; la sonde a été remise à zéro avant chaque essai.

La relation entre la réponse de la sonde et la concentration de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ est de type exponentielle inverse. Ainsi, la sensibilité de la sonde, qui est définie comme la variation du signal par unité de concentration, augmente avec la baisse de concentration de la solution échantillonnée. Cette caractéristique est intéressante car l'instrument est destiné à servir de système d'alarme pour détecter les solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ de concentration inférieure à la valeur cible.

4.3.2 Précision

La précision de la réponse a été évaluée en effectuant 20 lectures sur chacune des solutions utilisées pour tracer la Fig. 23. A un niveau de probabilité de 95%, la précision est de ± 2 mV pour les quatre solutions analysées. Cette valeur est traduite en terme de concentration au Tableau 4. Comme on peut le constater, il y a amélioration de la précision avec une diminution de la concentration.

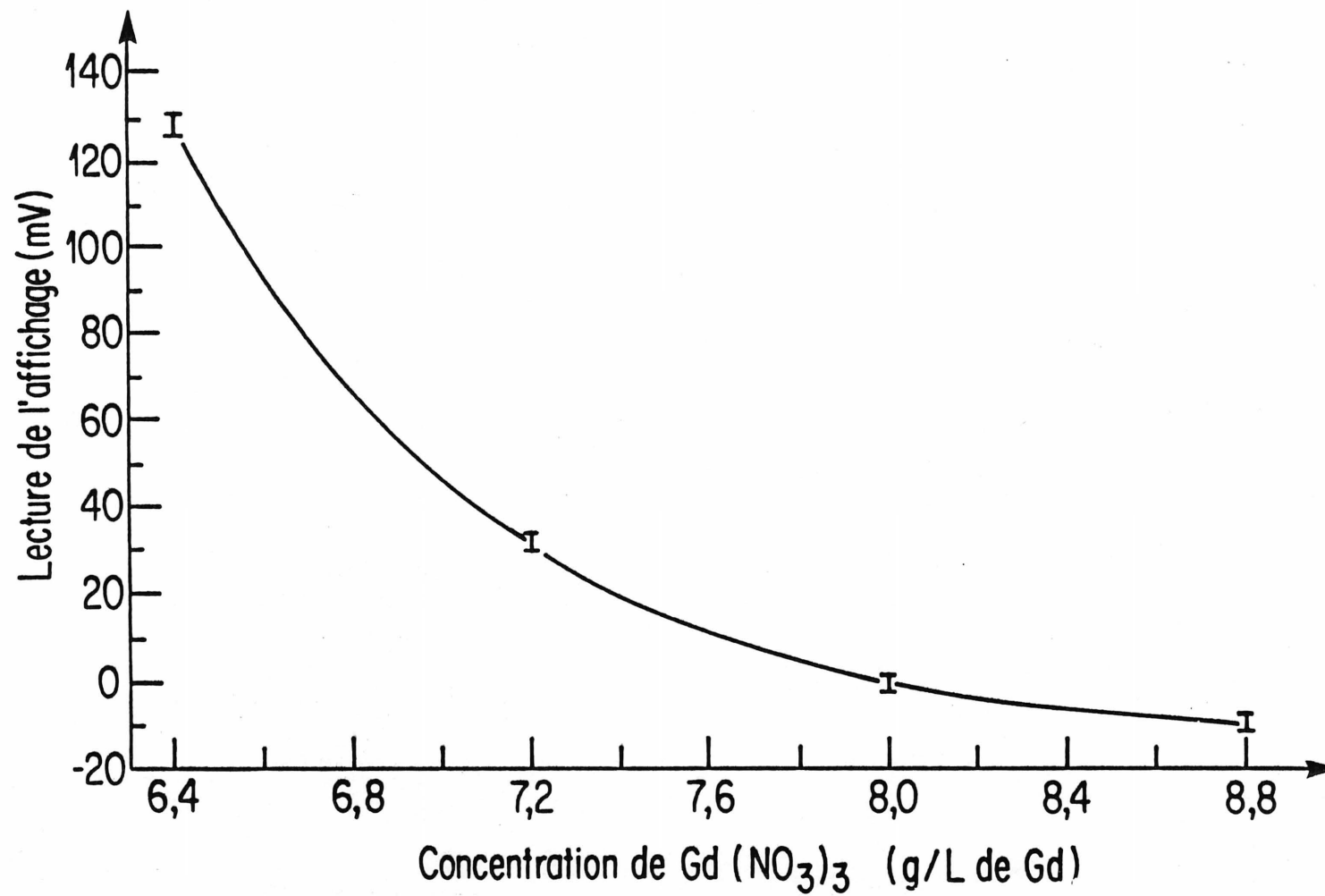


FIG. 23. Réponse de la sonde en fonction de la concentration de la solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$.

TABLEAU 4 - Précision de l'analyse à différentes concentrations

Concentration (g/L de Gd)	Sensibilité (mV/gL ⁻¹ de Gd)	Précision (g/L de Gd)
8,80	7	±0,29
8,00	25	±0,08
7,20	60	±0,03
6,40	200	±0,01

4.3.3 Limite de détection

La limite de détection (C_L) a été calculée selon l'équation suivante :

$$C_L = \frac{3 \cdot N_b}{4 \cdot S}$$

où N_b est le bruit du signal à une concentration de 8,0 g/L de Gd et S est la sensibilité à cette concentration. Ainsi calculé, le plus petit écart de concentration détectable entre l'échantillon et la concentration cible est de 0,2 g/L de Gd.

4.3.4 Reproductibilité

Les mesures de la section 4.3.1, effectuées à une journée d'intervalle avec des solutions de $Gd(NO_3)_3$ contenant 6,4 , 7,2 et 8,8 g/L de Gd, se sont avérées reproductibles avec un écart type relatif de l'ordre de 2%. Cette valeur doit toutefois être considérée à titre estimatif, étant donné le nombre restreint de mesures effectuées. Une étude sur une plus longue période serait nécessaire pour déterminer la reproductibilité réelle de l'instrument.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Nous avons démontré dans cette étude qu'il est possible d'utiliser la spectroscopie UV pour le dosage continu du gadolinium dans une solution aqueuse de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. Un prototype instrumental développé à partir de cette technique mesure l'absorbance de la solution à une bande spectrale centrée à 272,7 nm. La contribution à l'absorbance de l'ion Gd^{3+} est déterminée en soustrayant de la valeur totale celle de l'ion NO_3^- ; la valeur soustraite est ajustée à partir de la mesure de l'absorbance de cet ion autour de 300 nm. Le signal ainsi mesuré est comparé à celui d'une solution de référence de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ de 8 g/L de Gd, identique à celle prescrite pour le système d'arrêt d'urgence de la centrale Gentilly-2. La réponse de la sonde en fonction de la concentration de la solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ donne une courbe dont l'allure est de type exponentielle inverse. Ainsi, la sensibilité augmente avec une diminution de la concentration; la précision relative passe de $\pm 1\%$ pour une solution de 8,0 g/L de Gd à $\pm 0,2\%$ pour une solution de 6,4 g/L de Gd. La reproductibilité à court terme a été estimée à 2%.

Il n'a pas été possible de vérifier expérimentalement si le traitement du signal, tel que conçu pour ce prototype, éliminait complètement la contribution des ions nitrates. Une mesure combinée des ions NO_3^- et Gd^{3+} est toutefois valable dans le cas où le rapport stoechiométrique de ces espèces demeure constant. Dans le cas de Gentilly-2 où les

solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ sont en vase communiquant avec le réacteur, la diffusion devrait se faire de façon stoechiométrique afin de respecter la neutralité du milieu. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée au laboratoire sur un modèle réduit du système d'arrêt d'urgence.

Les mesures faites sur la proportion des ions nitrates libres dans les solutions aqueuses de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ nous permettent de conclure que ce composé n'est pas complètement dissocié lorsque la concentration est supérieure à 0,02 M (3,1 g/L de Gd). Ainsi, pour la concentration retenue pour le système d'arrêt d'urgence de Gentilly-2, 79,5% des ions nitrates se retrouvent sous la forme libre. La fraction complexée serait attribuable à la forme $[\text{GdNO}_3]^{2+}$. Des essais ont toutefois démontré que ce phénomène de complexation n'affecte pas de façon appréciable la mesure de l'absorbance dans la plage de concentration utilisée.

De plus, nous avons mis en évidence la formation d'un complexe, qui pourrait correspondre à l'hydroxynitrate de gadolinium déjà observé par Mzareulishvili et Natidze (36), lors du titrage des solutions de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ par l'hydroxyde de potassium. Cette étape précède immédiatement la précipitation d'un hydroxyde de gadolinium, dont l'apparition est notée à $\text{pH} = 6,4$. Ce dernier demeure en suspension et l'opacité des solutions a alors pour effet de rendre inopérante la sonde spectroscopique. Ce phénomène limite donc l'utilisation de cet appareil pour des solutions dont le pH est inférieur à 6,4.

Enfin, le développement de ce prototype nous a permis de constater quelques points à améliorer dans la construction d'un second appareil. Entre autres, l'utilisation de fibre optique pour guider les deux

faisceaux vers les filtres d'interférence pourrait minimiser les problèmes d'alignement et la disparité entre les deux faisceaux. De plus, le remplacement du circuit analogique par un microprocesseur serait un atout pour le traitement et l'acquisition des données.

BIBLIOGRAPHIE

1. H.F. MARK, J.J. McKETTA Jr. et D.F. OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2e édition, John Wiley and Sons, New-York N.Y., 1968.
Vol. 17 pp. 145-146.
2. H.F. MARK, J.J. McKETTA Jr. et D.F. OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2e édition, John Wiley and Sons, New-York N.Y., 1968.
Vol. 17 pp. 164-166.
3. R.C. WEAST, Handbook of Chemistry and Physics, 57e édition, CRC Press Inc, Cleveland Ohio, 1976-77. p. B-21.
4. P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, Masson et Cie, Paris, 1959. Tome VII, pp. 1395-1398.
5. S.H. GROOM et C. SLADE, Gadolinium as a soluble poison for xenon substitution in CANDU reactors, rapport CRNL-274, Énergie atomique du Canada limité, 1969.
6. C.S. WALKER, Nucl. Safety 7, 45 (1965).
7. L.A. HEINRICH, Nucl. Safety 7, 175 (1965-66).
8. N.D. HAWORTH, Gadolinium salts for liquid shut-off systems - Their chemistry and behaviour, rapport WNRE-235, Énergie atomique du Canada limité, 1975.

9. S.H. GROOM et C. SLADE, Gadolinium as a soluble poison for xenon substitution in CANDU reactors, rapport CRNL-274, Énergie atomique du Canada limité, p. 9, 1969.
10. M. HURTEAU, J.P. MISLAM et R. W. ASHLEY, Analysis for gadolinium in heavy water by flame emission, rapport AECL-4772, Énergie atomique du Canada limitée, 1974; Anal. Abstract 28 (5), 5B 23 (1975).
11. J.D. HARVIE (CCEA), lettre à R. Paquin (Hydro-Québec).
12. I. ATSUYA et H. GOTO, Anal. Chim. Acta 65, 303 (1973).
13. K.N. MUNSHI et A.K. DEY, Chim. analyt. 53 (8), 539 (1971); Anal. Abstract 22, 3047 (1972).
14. C. VEKHANDE et K.N. MUNSHI, J. Indian Chem. Soc. 52 (10), 939 (1975); Anal. Abstract 31 (2), 2B 87 (1976).
15. P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, Masson et Cie, Paris, 1959. Tome VII, p. 37.
16. A.J. BARD, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Marcel Dekker Inc., New York, 1976. Vol. VI, p.34.
17. C.R. BOSWELL, T.B. PIERCE et A.N. BARCLAY, Determination of gadolinium by ion exchange and neutron absorption, rapport AERE-R6331, United Kingdom atomic energy authority, 1974.
18. W. PRANDTL et K. SCHEINER, Z. anorg. allgem. Chem. 220, 107 (1934); C.A. 29, 1712:5 (1935).
19. F.A. COTTON et G. WILKINSON, Advanced inorganic chemistry, 3e édition, John Wiley and Sons, New-York N.Y., 1972. pp. 1056 à 1061.

20. J.H. VAN VLECK, J. Phys. Chem. 41, 67 (1937).
21. J.F. KIELKOPF et H.M. CROSSWHITE, J. Opt. Soc. Amer. 60 (3), 347 (1970).
22. H.M. CROSSWHITE, R.L. SCHWIESOW et W.T. CARNALL, J. Chem. Phys. 50, 5032 (1969).
23. W.T. CARNALL, P.R. FIELDS et K. RAJNAK, J. Chem. Phys. 49 (10), 4419 (1968).
24. V.K. SHARMA, Chem. Phys. Lett. 4 (4), 176 (1969).
25. K.H. HELLWEGE, S. HUFNER et H. SCHMIDT, Z. Physik 172, 460 (1963).
26. B.G. WYBOURNE, Phys. Rev. 148 (1), 317 (1966).
27. T. MOELLER et F.A.J. MOSS, J. Am. Chem. Soc. 73, 3149 (1951).
28. D.M. YOST, H. RUSSELL et C.S. GARNER, The rare earth elements and their compounds, John Wiley and Sons, New-York N.Y., 1947. p. 26.
29. R.L. SCHWIESOW et H.M. CROSSWHITE, J. Opt. Soc. Amer. 59 (5), 602 (1969).
30. D.L. NELSON et D.E. IRISH, J. Chem. Phys. 54 (10), 4479 (1971).
31. A.S.C. CHEUNG et D.E. IRISH, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1383 (1981).
32. R. GARNSEY et D.W. EBDON, J. Am. Chem. Soc. 91, 50 (1969).
33. M. TROMBE, Compt. rend. Académie des Sciences 216, 888 (1943).
34. T. MOELLER et H. E. KREMERS, J. Phys. Chem. 48, 395 (1944).

35. T. MOELLER et N. FOGEL, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4481 (1951).
36. N.V. MZAREULISHVILI et V.P. NATIDZE, Issled. Obl. Khim. Kompleks.
Prostykh Soedim. Nekot. Perekhodnykh Redk. Metal., 148 (1970); C.A.
74, 60295 n (1971).